AUFBAU VON LIGANDEN ZUM ESR-SPEKTROSKOPISCHEN NACHWEIS DIAMAGNETISCHER METALLKATIONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Joachim Eugen Weiß

aus Freudenstadt

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0067

AUFBAU VON LIGANDEN ZUM ESR-SPEKTROSKOPISCHEN NACHWEIS DIAMAGNETISCHER METALLKATIONEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Joachim Eugen Weiß
aus Freudenstadt
1986

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1986
Dekan: Prof. Dr. D. Mecke
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.B. Stegmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. V. Schurig

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. H. B. Stegmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. B. Stegmann gilt mein aufrichtiger Dank für die großzügige Förderung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Scheffler danke ich für wertvolle Diskussionen bei Problemen der magnetischen Resonanzspektroskopie.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei allen Kolleginnen und Kollegen, die durch gute Zusammenarbeit und erquickende Diskussionen einen großen Beitrag zur guten Arbeitsatmosphäre leisteten.

Meinen Eltern

und Ingrid

Inhalt

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Vorbemerkungen zur Auswahl der Ligandensysteme	2
3	Synthesen und Untersuchungen der Liganden	4
3.1	Azoverbindungen	4
3.1.1	Phenoxyle	4
3.1.1.1	Monoazo-Phenoxyle	4
3.1.1.1.1	Synthese	4
3.1.1.1.2	Spektroskopische Charakterisierung	5
3.1.1.1.3	Verhalten als Radikal	9
3.1.1.2	Bisazo-Phenoxyle	11
3.1.1.2.1	Synthese	11
3.1.1.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	12
3.1.1.2.3	Verhalten als Radikal	14
3.1.2	Naphthoxyle	16
3.1.2.1	Synthese	16
3.1.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	17
3.1.2.3	Verhalten als Radikal	18
3.1.3	p-Benzosemichinone	21
3.1.3.1	Vorbemerkungen zur Synthese	21
3.1.3.2	Synthese von 2-Azophenyl-3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-monobenzoat 8A	22
3.1.3.2.1	Spektroskopische Charakterisierung	23
3.1.3.2.2	Verhalten als Radikal	27
3.1.3.3	Weitere Schutzgruppen	31
3.1.3.3.1	Spektroskopische Charakterisierung	31
3.1.3.3.2	Verhalten als Radikal	32
3.1.3.4	Solochrome Violett RS 10	32
3.1.3.4.1	Spektroskopische Charakterisierung	33
3.1.3.4.2	Verhalten als Radikal	34
3.1.4	p-Naphthosemichinone	35
3.1.4.1	Zur Diazotierung von 2-Amino-p-naphthochinon 12	35
3.1.4.2	Azokupplung an substituierten p-Naphthohydrochinonen	36
3.1.4.2.1	Spektroskopische Charakterisierung	37
3.1.4.2.2	Verhalten als Radikal	41
3.1.5	o-Naphthosemichinone	41
3.1.5.1	Synthese	41
3.1.5.2	Spektroskopische Charakterisierung	43
3.1.5.3	Verhalten als Radikal	43
3.1.6	9,10-Anthrasemichinone	44
3.1.6.1	Synthese	44
3.1.6.2	Spektroskopische Charakterisierung	45
3.1.6.3	Verhalten als Radikal	48
3.1.7	Diskussion der charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften	50

3.2	Amine	54
3.2.1	Synthese	54
3.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	55
3.2.3	Verhalten als Radikal	59
3.3	Hydrazine	62
3.3.1	Synthese	62
3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung	63
3.3.3	Verhalten als Radikal	63
3.4	Formazane	66
3.4.1	Synthese	66
3.4.2	Spektroskopische Charakterisierung	67
3.4.3	Verhalten als Radikal	71
3.5	Sonstige Ligandensysteme	74
3.5.1	Synthese	74
3.5.2	Spektroskopische Charakterisierung	74
3.5.3	Verhalten als Radikal	76
3.5.4	Versuche an käuflichen Ligandensystemen	76
4	Diskussion der Ergebnisse	78
5	Zusammenfassung	82
6	Experimenteller Teil	84
6.1	Allgemeines	84
6.1.1	Aufnahme der Spektren	84
6.1.2	Elementaranalysen	84
6.1.3	Zur Durchführung der ESR- und ENDOR-Messungen	85
6.2	Darstellung der Verbindungen	85
6.2.1	Azoverbindungen sowie deren Vorstufen	85
6.2.1.1	4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydroxy-benzol 2	85
6.2.1.2	4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydroxy-2´-hydroxy-azobenzol 1	85
6.2.1.3	2-Azophenyl-5-dimethylamino-phenol 4A	86
6.2.1.4	2,4-Bis(azophenyl)-5-dimethylamino-phenol 4	86
6.2.1.5	1,3-Dihydroxy-4-(2-hydroxy-azophenyl)-naphthalin 5	86
6.2.1.6	2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-monobenzoat 7A 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-dibenzoat 7B	87
6.2.1.7	2-Azophenyl-3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-monobenzoat 8A	87
6.2.1.8	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-carboxyethyl-phenol 9	88
6.2.1.9	2-Amino-4-sulfonyl-phenol 11	88
6.2.1.10	Solochrome Violett RS 10	88
6.2.1.11	2-Amino-p-naphthochinon 12	89
6.2.1.12	1,4-Bis(carboxyethyl)-naphthalin 14A 1,4-Bis(carboxyphenyl)-naphthalin 14B	89
6.2.1.13	1-Hydroxy-2-(2-hydroxy-azophenyl)-4-methoxy-naphthalin 16 4,4´-Dimethoxy-2,2´-binaphthyliden-1,1´-dion 17	90

6.2.1.14 1-Azophenyl-2,3-dihydroxy-naphthalin 18 90
6.2.1.15 1,4-Bis(azophenyl)-2,3-dihydroxy-naphthalin 19 90
6.2.1.16 1-(2-hydroxy-azonaphthyl)-9,10-anthrachinon 20 91
6.2.1.17 1-(5-(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxy-azophenyl)-9,10-anthrachinon 21 91
6.2.1.18 1-(3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxy-azophenyl)-9,10-anthrachinon 22 92
6.2.1.19 1-(2-Hydroxy-5-methyl-azophenyl)-9,10-anthrachinon 23 92

6.2.2 Amine sowie deren Vorstufen 92
6.2.2.1 2,5-Bis(2-carboxy-anilino)-1,4-dion-2,5-cyclohexadien 24 92
6.2.2.2 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dion-3-methoxy-2,5-cyclohexadien 25 93
6.2.2.3 2-(2-Carboxy-anilino)-p-naphthochinon 26 93

6.2.3 Hydrazine 94
6.2.3.1 2-(Phenylhydrazino)-p-naphthochinon 27 94

6.2.4 Formazane sowie deren Vorstufen 94
6.2.4.1 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzaldehyd 28 94
6.2.4.2 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzaldehyd-phenylhydrazon 29A 94
6.2.4.3 1,3-Diphenyl-2-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-phenyl)-formazan 30A 94
6.2.4.4 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2'-carboxy-4-hydroxy-benzaldehyd-phenylhydrazon 29B 95

6.2.5 Sonstige Ligandensysteme 95
6.2.5.1 1-(2,4-Dihydroxy-phenyl)-2,5-diaza-6-methylnona-1,6-dien-8-on 32 95

7 Literaturverzeichnis 98

1 Einleitung und Problemstellung

Zum Nachweis von Substanzen im Mikrobereich werden zur Zeit die verschiedensten photometrischen, spektroskopischen, elektrochemischen Methoden sowie die Aktivierungsanalyse, die Gaschromatographie und die mikrobiologischen Verfahren eingesetzt 1). Die Elektronenspinresonanz (ESR) wurde als analytische Methode dagegen relativ selten angewendet, z. B. zur Strukturaufklärung organischer Moleküle 2,3) oder auch zum quantitativen Nachweis von Wirkstoffen 4). ESR-spektroskopische Untersuchungen mit dem Ziel, diamagnetische Schwermetallionen qualitativ und quantitativ nachzuweisen, sind bislang nur in wenigen Fällen 5,6,7,8) beschrieben worden. Dies ist insofern bemerkenswert, als via ESR Routineuntersuchungen im Bereich von 100 ppb gleich 0.1 μ g/ml zugänglich sind. Diese Bestimmungsgrenzen sowie die der Methode inhärente absolute Selektivität für paramagnetische Substanzen sollten durchaus Grundlagen für Anwendungen in geeigneten Bereichen bieten.

Die oben angeführte Beschränkung auf paramagnetische Verbindungen bildete andererseits bislang den Hauptgrund, von einer Anwendung der ESR auf vielen Gebieten abzusehen. Die oben erwähnten Arbeiten von Stegmann und Mitarbeitern 5,6) sind deshalb den Weg gegangen, eine paramagnetische Sonde einzuführen. Dabei wird versucht, die Schwermetallionen mittels geeigneter Liganden zu komplexieren und die entstandenen Chelate in persistente Radikale zu überführen.

Bock et al. 7) sind prinzipiell mit dem gleichen Ansatz an die Komplexierung von Alkali- und Erdalkali-Ionen mittels derivatisierter Kronenether herangegangen. Melezhik et al. 8) haben ein entsprechend derivatisiertes Porphin-Gerüst zur Komplexierung von Zink benützt.

Bei allen diesen Arbeiten gibt es durch die Eigenschaften der Komplexbildung neue Möglichkeiten, die Selektivität der Methode auf anderer Ebene beizubehalten. An die Stelle der Selektivität des Spinträgers tritt die Selektivität des Komplexbildners.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, durch Wahl und Synthese geeigneter Liganden die analytische Anwendbarkeit der ESR für dieses Gebiet zu erweitern.

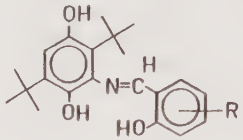
Die angesprochenen Parameter sind dabei auf der Seite der Komplexbildung die Selektivität der Komplexbildung sowie die Komplexbildungskonstante selbst, auf der Seite des freien Radikals die Persistenz des Radikal-Komplex-Systems und, zwecks höherer Empfindlichkeit, die Liniendichte der Hyperfeinstruktur.

Da bezüglich der gegenseitigen Abhängigkeiten dieser

Faktoren erst wenige experimentelle Erfahrungen vorliegen, wird in Form eines "screening" versucht werden, Richtungen für weitere Arbeiten vorzugeben.

2 Vorbemerkungen zur Auswahl der Ligandensysteme

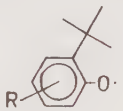
In den eingangs erwähnten Untersuchungen von Stegmann und Mitarbeitern 5,6) wurden als Liganden Systeme folgenden Aufbaus verwendet:



R = -H
-OCH_3

Das nach Autoxidation daraus darstellbare Molekül entspricht einem para-Semichinon; der Komplexbildner ist ein dreizähniger Ligand mit 2 Hydroxy- und einer Azomethin-Kontaktstelle. Für die Besetzung einer vierten Koordinationsstelle ist ein Lösungsmittelmolekül (in der Regel Pyridin) erforderlich.
Für den Radikaltypus wurden wegen der im allgemeinen hohen Stabilität sowie schon vorliegender Erfahrungen aus der Vielzahl möglicher stabiler Radikalträger 9) folgende Grundkörper ausgewählt:

sterisch gehinderte Aroxyle



p-Semichinone

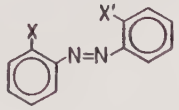
o-Semichinone

Da bezüglich der nachzuweisenden Schwermetallionen vorwiegend Zn^{2+}, Cd^{2+} und Pb^{2+} ins Auge gefaßt wurden, ergab die Selektion der großen Anzahl prinzipiell in Frage kommender Ligandentypen 10) die in den nachfolgenden Absätzen erläuterte Auswahl.
Die Vielfalt der insbesondere Zink gut komplexierenden Azoverbindungen (PAR*, PAN*, 2-Pyridylazoorcin, Cadion*, Thiazolylazo-resorcin, 4-(2-Thiazolylazo)-1-naphthol, o-(2-Thiazolylazo)-phenol) führte zur Über-

---

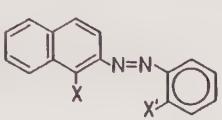
* 1-(2-Pyridylazo)-resorcin
1-(2-Pyridylazo)-naphthol
p-Nitrobenzoldiazoaminobenzol-p-azobenzol

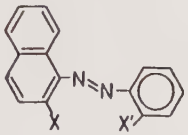
legung, die Suche hier besonders breit anzulegen. Der Grundtypus



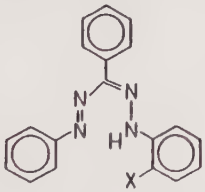
X,X' = -OH
-NH_2
-COOH

sollte durch die Naphthalinsysteme



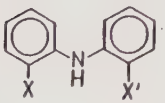


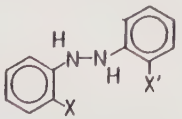
ergänzt werden.
Ausschlaggebend für die Wahl der Verbindungsklasse der Formazane ist Zincon*, das als ausgezeichneter Komplexbildner für Zink bekannt ist 10) und aus einem Formazyl- Grundkörper besteht. Im weiteren Sinne zählen auch Dithizon und Naphthylthiocarbazon mit verwandten Grundkörpern zu den Modellverbindungen. Somit ergibt sich als weitere Basisstruktur



X = -OH
-NH_2
-COOH

Amine wurden in die Überlegungen mit einbezogen, da sie unter Beibehaltung der Komplexierungsfähigkeit eine Möglichkeit zur Verkürzung der N-N-Brücke der beiden vorangegangenen Verbindungsklassen bieten und damit einen Ansatzpunkt, dem sterischen Anspruch des Liganden flexibel zu begegnen. Hydrazine ergeben eine zusätzliche Möglichkeit, die Variation der Azo-Brücke über das Formazan hinaus konsequent weiterzutreiben. So ergeben sich noch als Grundtypen





X,X' = -OH
-NH_2
-COOH

Zusammenfassend kann also gesagt werden, die bislang verwendete Azomethin-Funktion soll durch eine Stickstoff-Funktion ersetzt werden. Beibehalten werden sollen die weiteren Kontaktstellen mit X = -OH, -NH_2. Als einfacher hat sich auch das Festhalten am 3-

==========

* 2-Carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylbenzol

Anspruchs als wenig zweckmäßig gezeigt. Die weitere Möglichkeit der Variation der Azomethine hin zu Olefinen erscheint vorläufig nicht sinnvoll, da bei diesen Verbindungen mit Verlusten der Donoreigenschaften der Kontaktstelle gerechnet werden muß.

3 Synthesen und Untersuchungen der Liganden

3.1 Azoverbindungen

Die Klasse der angestrebten Azoverbindungen läßt sich nach der Art des Spinträgers unterteilen in folgende Subgruppen:

1 Phenoxyle
2 Naphthoxyle
3 p-Benzosemichinone
4 p-Naphthosemichinone
5 o-Naphthosemichinone
6 9,10-Anthrasemichinone

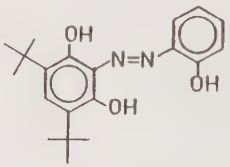
Nach dieser Einteilung sind im nachfolgenden die Abschnitte des Kapitels 3.1 gegliedert.

3.1.1 Phenoxyle

3.1.1.1 Monoazo-Phenoxyle

3.1.1.1.1 Synthese

Die erste Zielverbindung dieser Gruppe ist das Resorcinderivat 1. Die beiden tert.-Butylgruppen haben



4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydroxy-2´-hydroxy-azobenzol

1

dabei sowohl die Aufgabe, die Azokupplung in den bevorzugten 4- und 6-Positionen zu blockieren, wie auch, das entstehende Phenoxyl-Radikal zu stabilisieren. Synthetisch ist das Molekül wie folgt zugänglich: Resorcin wird, mit Schwefelsäure als Katalysator, mit tert. Butanol im Sinne einer Friedel-Crafts Alkylierung umgesetzt. Ursprünglich geht diese Umsetzung zurück auf Tchitchibabine 12), der Phosphorsäure an Stelle von Schwefelsäure verwendete. Schwefelsäure wurde erstmals von einer russischen Arbeitsgruppe 13) eingesetzt, dabei aber 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydroxy-benzol (?) erhalten. Bokel 14) hat diese Anregung zur Verwendung von Schwefelsäure wieder aufgegriffen und damit 4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-di-

hydroxybenzol 2 synthetisiert. Gegenüber Bokel konnte die Ausbeute von 40% auf 86% gesteigert werden.
Durch diese einfache, in guten Ausbeuten verlaufende Reaktion kann die übliche Umsetzung mit Isobutylen 15) umgangen werden. Ebenso erschien die in einer neueren Publikation 16) vorgeschlagene Variante über tert.-Butylbromid als eher umständlich.
Das rege Interesse an der Darstellung dieser relativ einfachen Verbindung steht in Zusammenhang mit den vielfältigen großtechnischen Anwendungen der Substanz als Oxidationshemmer in Flugbenzin 17), als Zusatz für feuerbeständige Polyamide 18), als thermischer Stabilisator für einige Herbizide 19) und als Stabilisator für photographische Farben 20).
Das so dargestellt Resorcin 2 wird mittels Azokupplung direkt zur Zielverbindung 1 umgesetzt. Aus der Literatur 21,22) ist bekannt, daß bei Resorcin die Azokupplung in 2-Position gegenüber den 4- und 6-Positionen so wenig begünstigt ist, daß selbst die Bis-Kupplung in 4- und 6-Position häufiger ist. Diese beiden hochreaktiven Positionen (4 und 6) sind durch die Alkylsubstituenten blockiert. Durch ihren verhältnismäßig schwachen +I-Effekt sollten diese beiden Gruppen die Reaktivität der 2-Position nicht wesentlich beeinflussen.
Dennoch kann nach Dickmann 23) die gewünschte Kupplung in alkalischem Medium unter Zusatz von Ethanol erzielt werden. Die Tatsache, daß die Kupplung an einer verhältnismäßig gering reaktiven Position erfolgen muß, wirkt sich lediglich auf die erzielten schlechten Ausbeuten aus.

3.1.1.1.2 Spektroskopische Charakterisierung

Im Infrarotspektrum der Vorstufe 2 sind erwartungsgemäß die starken Absorptionen der Hydroxygruppen bei 3520 cm^{-1} sowie die der tert. Butylgruppen bei 2990 - 2870 cm^{-1} dominierend (vollständige Daten siehe Tabelle 28, S.47).
Die kernmagnetischen Messungen ergeben aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls einfache Spektren (Tabel-

Tabelle 1 1H-NMR-Daten der Verbindung 2
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d_6-Aceton

δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
1.36	Singulett	tert. Butyl
6.35	Singulett	H an C-2
7.05	Singulett	H an C-5
7.18	Singulett (breit)	OH

Tabelle 2 13C-NMR-Daten der Verbindungen 1 und 2
Meßfrequenz 20.115 MHz; Lösungsmittel d_6-DMSO (1), d_6-Aceton (2)

C-Atom		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	δ(ppm)	152.1	127.5	152.1	124.8	129.9a	124.8	137.2	154.2	117.2b	132.3	119.5a
2	δ(ppm)	152.0	103.3	152.0	124.2	122.7	124.2					

Forts. C-Atom	12	13	14
	117.7ab	34.0	29.5
		32.2	27.9

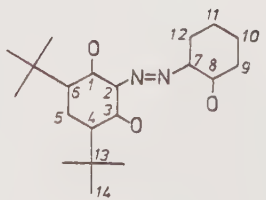


Tabelle 3 13C-NMR-Daten von 1,3-Dihydroxynaphthalin
Meßfrequenz 22.63 MHz; Lösungsmittel d_6-DMSO

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ(ppm)	156.4	100.8a	154.9	101.4a	126.3b	126.9b	122.6c	121.8c	120.3	136.0

a, b, c etc. Paare mit unsicherer Zuordnung

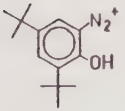
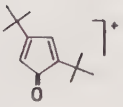
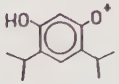
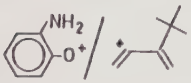
len 1 und 2). Das Protonensignal der Hydroxygruppen erscheint in Aceton bei 7.18 ppm; die zugeordneten 13C-NMR-Daten liegen gleichfalls im Erwartungsbereich, da eine spezifische Interaktion zwischen den funktionellen Gruppen nicht stattfindet.

Das Fragmentierungsmuster des elektronenstoßinduzierten Massenspektrums ist gekennzeichnet durch Methylabspaltungen aus den tert. Butylgruppen sowie Carbonyl-Elimination durch Ringverengung (Tabelle 4).

Da die von 1 gewonnenen spektroskopischen Daten nicht in jedem Fall mit der Literatur 23) übereinstimmen, seien sie hier vergleichend diskutiert.

Das IR-Spektrum (Tabelle 28, S.47) zeigt mit einer breiten Bande der Hydroxyvalenzschwingung bei 3400 cm^{-1}

Tabelle 4 Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Verbindungen 1 und 2
Direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

1 Fragmente	2	m/e	Relative Intensität (%)
M^+		342	72.8
$M^+ - CH_3$		327	100.0
327 - CO		299	2.6
		234	15.9
	M^+	222	16.6
222 - 2H		220	23.2
	$M^+ - CH_3$	207	100.0
		192	5.3
		191	4.0
	207 - CO	179	3.3
	191 - CO	163	1.3
	179 - CO	151	2.0
192 - tert. Butyl		135	4.0
		109	73.8
tert. Butyl		57	22.5
	tert. Butyl	57	23.2

(3400 - 3300 cm^{-1} 23)) eine deutliche Verschiebung gegenüber 2, die in Analogie zur Literatur 24) auf die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zur Azo-Funktion zurückgeführt werden können. Nicht referiert wird die für o-Hydroxy-Azoverbindungen typische Carbonylvalenzschwingung des Hydrazo-Tautomeren (vgl. Kapitel 3.1.7), die in diesem Fall bei 1613 cm^{-1} liegt.
Ebenfalls im Unterschied zu den von Dickmann angegebenen Daten konnten im 1H-NMR-Spektrum (Tabelle 5) die Hydroxy-Protonen beobachtet und zugeordnet werden: Die wegen der Tendenz zur H-Brückenbildung sehr breit erscheinenden Signale können durch Berücksichtigung der Integration wie folgt zugeordnet werden.

- Die am alkyl-substituierten Aromaten lokalisierten Hydroxy-Protonen geben ein Singulett bei 9.98 ppm.
- Dasjenige am zweiten Aromaten ergibt ein Singulett bei 9.75 ppm.

Der hier auftretende starke Entschirmungseffekt der Azo-Gruppe - im Vergleich zu 2 - entspricht der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke (vgl. die Diskussion dieses Effekts in Kapitel 3.1.7).

Tabelle 5 1H-NMR-Daten der Verbindung 1
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS
Bezifferung analog Tabelle 2

δ (ppm)	Multiziplität	Kopplung (Hz)	Zuordnung
1.43	Singulett		tert. Butyl
6.95-7.43	Multiplett		10,11,12*
7.36	Singulett		5
7.69	Dublett/Dublett	8.5/1.8	9*
9.75	Singulett (breit)		8
9.98	Singulett (breit)		1,3

* Zuordnung unsicher

Die von Dickmann nicht angegebenen 13C-NMR-Daten sind in Tabelle 2 aufgelistet und zugeordnet. Für die Zuordnung wurden die Verbindungen 2 für den alkyl-substituierten Aromaten und 8A für den zweiten Aromaten zugrunde gelegt. Die Inkremente wurden der Literatur 25) entnommen.
Das mit der Literatur 23) übereinstimmende Massenspektrum ist wie bei 2 von Fragmentierungen der tert. Butylgruppen und CO-Abspaltung geprägt. Hinzu kommen lediglich einige Fragmente durch Bruch der Azo-Brücke. Daten siehe Tabelle 4.

2 läßt sich in Ethanol (in Toluol läßt sich dieses Verhalten nicht reproduzieren) mit Bleidioxid zu einem stabilen Radikal oxidieren. Die Kopplungen betragen 0.39 (Pos. 2), 0.22 (Pos. 5) und 0.018 mT (tert. Butyl). Der g-Faktor beträgt 2.0032. Das ESR-Spektrum ist in Abb. 1 abgebildet. Bei sehr guter Auflösung ist das einfache Kopplungsmuster darin sofort erkennbar. Nach etwa einem Tag geht das Spektrum in ein Mischspektrum über.

Während 1 in Toluol als Standardlösungsmittel mit Bleidioxid ein nur sehr schwaches und nicht interpretierbares ESR-Signal zeigt, läßt sich in Pyridin ein recht stabiles Radikal in verhältnismäßig hoher Konzentration mit Bleidioxid erzeugen. Das in Abb. 2 gezeigte ESR-Signal zeigt ein Dublett mit 0.243 mT, das durch eine weitere Kopplung mit 0.026 ± 0.001 mT weiter aufgespalten ist. Die Kopplungsdaten sind durch ENDOR-Messungen ermittelt und mittels Spektrensimulation (Abb. 2) abgesichert.

Die große Kopplung stammt vom Proton in m-Position, die kleine Kopplung von den Protonen der tert. Butyl-Gruppen. Eine Kopplung mit dem Stickstoff der Azo-Funktion wird nicht beobachtet.

Der g-Faktor beträgt 2.0037 ± 0.0002. Die Halbwertszeit des Radikals liegt in der Größenordnung von einigen Stunden.

Durch Zusatz von Zn-, Pb- oder Cd-Ionen lassen sich die Kopplungen nicht beeinflussen. Beobachtbare Änderungen der ESR-Spektren liegen im Bereich der Meßungenauigkeit.

Allgemein findet jedoch eine Wechselwirkung zwischen 1 und den zugesetzten Metallionen statt, die sich in der Änderung der Farbe der Lösung zeigt. 1 in Pyridin ist gelb und zeigt nach Zusatz von Zn^{2+} Rotfärbung. Cd^{2+} ergibt eine rotbraune Färbung, Pb^{2+}-Zusatz bewirkt eine violette Färbung der Lösung.

Es wurde dabei bislang angenommen, daß die Azofunktion erhalten geblieben ist, auch ohne daß sie eine erkennbare Kopplung zeigt. Es muß aber der Fall in Erwägung gezogen werden, daß die Azoaryl-Gruppe z. B. durch eine Hydroxyfunktion während der Probenbereitung substituiert wurde.

Das dann vorliegende Trihydroxybenzol-Derivat wurde bereits von Dixon 26) untersucht. Dixon stellte es dar durch Oxidation von 2 mit Cer(IV) in saurer Lösung und erhielt die Kopplungsparameter 0.30 mT und 0.003 mT. Damit deutet die Kopplung von 0.0276 mT darauf hin, daß das in Frage kommende Pyrogallol-Derivat nicht entstanden ist.

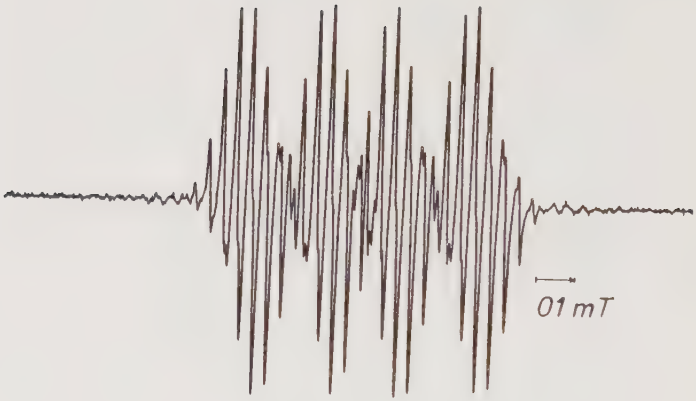


Abb. 1 ESR-Spektrum der Verbindung 2
Lösungsmittel Ethanol; Oxidationsmittel PbO_2

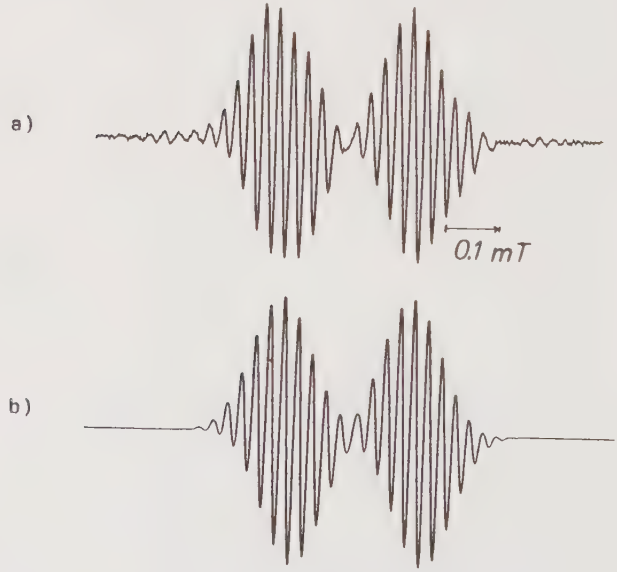
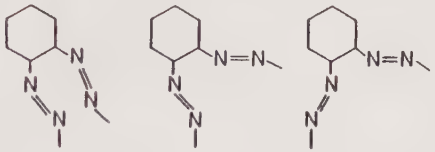


Abb. 2 a) ESR-Spektrum der Verbindung 1
Lösungsmittel Pyridin; Oxidationsmittel PbO_2
b) simuliertes Spektrum

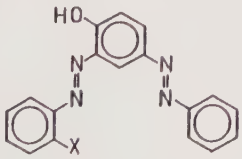
3.1.1.2 Bisazo-Phenoxyle

3.1.1.2.1 Synthese

Bisazoverbindungen sind gleichfalls mögliche Liganden. Formal wird dabei eine funktionelle Gruppe (OH oder NH) durch die Azophenylfunktion ersetzt. Zu beachten ist dabei, daß in Folge eine ionische Bindungsmöglichkeit für das Kation entfällt.
Sterische Überlegungen führen als erstes Kriterium zu 1,3-Bisazo-Verbindungen, die die zur Radikalbildung benötigte Hydroxylgruppe in 4-, 5- oder 6-Position tragen. In den nachstehenden Strukturskizzen wird verdeutlicht, daß 1,2-Bis-azoverbindungen in keiner der drei möglichen 'in plane'-Konformationen eine



geeignete käfigartige Anordnung bilden können. 'Out of plane'-Konformationen scheiden jedenfalls bei großen Abweichungen aus der Ebene aus, da dann die Ebene der π-Elektronen verlassen und damit die Konjugation unterbrochen wird.
Als zweites Kriterium kommt hinzu, daß die Spindichte bei Aroxylen i. a. in o- und p-Position höher als in m-Position ist 27). Da möglichst hohe Spindichten auf das zu komplexierende Metall übertragen werden sollen, sind also die 4- und 6-Position - bei keiner weiteren Substitution sind sie äquivalent - am besten als Position für den Sauerstoff geeignet.
Danach ergibt sich als Zielverbindung:

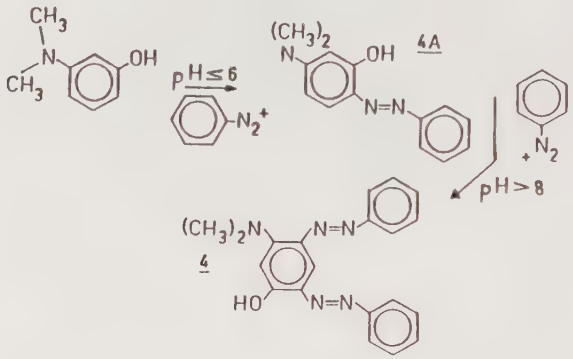


3A: X = H
3B: X = OH
3C: X = NH_2

Als Option erhält man dabei die Möglichkeit, mit Einführung eines weiteren koordinationsfähigen Substituenten den Liganden vierzähnig werden zu lassen. Erinnert sei hier allerdings an die eingangs (Kap. 2) erwähnte sterische Empfindlichkeit solcher Systeme. Als bereits bekannt 28) bietet sich 2,4-Bis(azophenyl)-5-(dimethylamino)-phenol 4 an. Getestet werden kann damit sowohl Raumbeanspruchung zwischen den beiden Azogruppierungen, als auch insbesondere die Stabi-

lität des Phenoxyl-Radikals.
Dargestellt wird 4 durch zweifache Azokupplung von 3-Dimethylaminophenol mit Phenyldiazoniumsalzen. Die zunächst im sauren Milieu entstehende Mono-Azoverbindung 2-(Azophenyl)-5-(dimethylamino)-phenol 4A 29) wird isoliert und dann im basischen Milieu zu 4 umgesetzt.

Schema 1 Darstellung von 4A und 4



Die gegenüber der Originalliteratur leicht modifizierten Umsetzungen ergaben problemlos sowohl 4A wie auch 4. Während 4A technische Anwendungen 30) gefunden hat und auch vergleichende Untersuchungen über Cancerogenität 31) und biologische Reduzierbarkeit 32) veröffentlicht wurden, sind über 4 keine Daten bekannt, die über die spärlichen Angaben von Bülows 28) hinausgehen.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach den Ergebnissen der ESR-Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.1.1.2.3) nicht mehr versucht, eine der zur befriedigenden Komplexierung erforderlichen Substanzen 3 darzustellen.

3.1.1.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Da die 4A betreffende Literatur keine spektroskopischen Daten angibt, seien die wichtigsten Charakteristika kurz erwähnt.
Im IR-Spektrum ist neben den OH- (3440 cm^{-1}) und CH-Valenzschwingungen (ar. 3055 cm^{-1}, aliph. 2995 - 2810 cm^{-1}) die CO-Valenzschwingung des Hydrazo-Tautomeren (vgl. Kapitel 3.1.7) bei 1614 cm^{-1} charakteristisch (Daten siehe Tabelle 28, S.47).
Das Protonenresonanzspektrum (Tabelle 6) läßt aufgrund der ausgezeichneten Auflösung eine vollständige Zuordnung aller Protonensignale zu. Das bei 14.71 ppm erscheinende Singulett wird dem Proton der Hydroxy-

gruppe - zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff der Azofunktion delokalisiert - zugeordnet. Der Wert der chemischen Verschiebung liegt im Bereich der Werte der anderen, in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.
Die für die 13C-Signale gemessenen Verschiebungsdaten (Tabelle 7) konnten nicht vollständig zugeordnet werden (vgl. Kapitel 3.1.7).
Das Massenspektrum (Tabelle 8) zeigt ein durch Methyl- und Carbonyl-Abspaltungen sowie durch Bruch der Azofunktion bestimmtes Fragmentierungsmuster.
Im Infrarotspektrum von 4 (Tabelle 28, S.47) sind im Vergleich zu 4A sowohl die OH-Valenzschwingung als auch die CO-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzah-

Tabelle 6 1H-NMR-Daten der Verbindung 4A
Meßfrequenz 400 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform

δ (ppm)	Multiziplität	Kopplung (Hz)	Zuordnung
3.06	Singulett		N-CH_3
6.06	Dublett	2.6	1
6.39	Dublett/Dublett	9.1/2.6	2
7.29	Triplett	7.4	6
7.42	'Triplett'	7.7	5
7.54	Dublett	9.1	3
7.70	Dublett	8.3	4
14.71	Singulett		OH

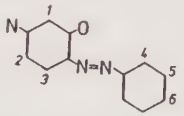


Tabelle 7 13C-NMR-Daten der Verbindungen 4A und 4
Meßfrequenz 20.115 MHz; Lösungsmittel d-Chloroform; δ-Werte (ppm)

4A	159.5	154.2	149.3	134.5	131.0	129.0	128.0
	120.3	106.0	98.3	40.0			
4	158.1	153.7	152.9	150.2	136.6	131.0	130.3
	129.7	129.6	129.0	122.5	122.2	121.3	102.5
	44.5						

len verschoben. Durch die weitere Phenylgruppe werden außerdem die aromatischen CH-Valenzschwingungen gegenüber den aliphatischen erwartungsgemäß verstärkt.
Im Protonenresonanzspektrum (Tabelle 9) fällt auf, daß das Signal der Hydroxygruppe gegenüber 4A zu niedrigerem Feld verschoben ist.

Tabelle 8 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 4A
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

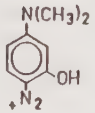
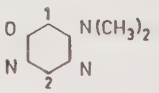
Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	241	75.2
	164	21.2
164 - CH_3	149	2.6
164 - N_2	136	100
136 - CH_3	121	3.3
136 - CO	108	13.2
121 - CH_3	106	3.0
108 - CH_3	93	7.3
Phenyl$^+$	77	12.9

Tabelle 9 1H-NMR-Daten der Verbindung 4
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS

δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
3.30	Singulett	N-$\underline{CH_3}$
6.39	Singulett	1*
7.39-7.93	Multiplett	$\underline{CH}$-arom.
8.28	Dublett	2*
13.97	Singulett	$\underline{OH}$



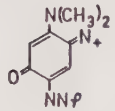
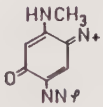
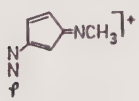
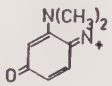
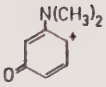
* Zuordnung unsicher

Analog 4A wurden die gemessenen 13C-NMR-Signale nicht zugeordnet (Tabelle 7).
Das Massenspektrum unterscheidet sich (Tabelle 10) erheblich von dem der Ausgangsverbindung 4A, da nun verstärkt die Möglichkeit besteht, chinoide Fragmente zu bilden, die offenbar zum Teil eine nicht unerhebliche Stabilität besitzen (siehe die relativen Intensitäten in Tabelle 10).

3.1.1.2.3 Verhalten als Radikal

Weder von 4A noch von 4 können Radikale erzeugt werden. Es wurden - als Schlußfolgerung der spektroskopischen Ergebnisse - neben den oxidativen auch reduktive Methoden herangezogen. Ein Zusatz von Me-

Tabelle 10 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 4
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	345	16.3
	253	98.7
	239	15.0
239 - CO	211	2.0
	197	2.0
	148	51.6
	135	15.7
135 - CH_3	120	17.0
120 - CH_3 oder Phenyl-NN^+	105	17.0
Phenyl-O^+	93	100

tallionen änderte nichts an dem negativen Ergebnis. Die Versuche konzentrierten sich dabei wesentlich auf 4.

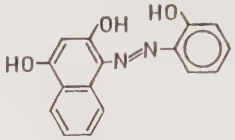
Bei dem Versuch, oxidativ mit Bleidioxid in Eisessig ein Radikal von 4 zu erzeugen, kann eine violette Verfärbung der orangeroten Lösung beobachtet werden. Diese Färbung verschwindet innerhalb von Minuten. In keinem Stadium kann dabei das Auftreten eines Radikals beobachtet werden.

Versuche, ein Radikal von 4 alkalisch mit Dithionit zu erzeugen, führen zu einer intensiven Rotverfärbung. Auch hierbei wird kein ESR-Signal beobachtet. Es dürfte sich bei dem Effekt um die Bildung eines Phenolats handeln. In der Tat findet die Verfärbung unabhängig vom Dithionit-Zusatz statt.

3.1.2 Naphthoxyle

3.1.2.1 Synthese

Neben den sterisch gehinderten Aroxylen können auch Naphthoxyle eine hinreichend hohe Persistenz aufweisen, um als geeignete Radikalträger in Frage zu kommen. Eine so aufgebaute Verbindung könnte folgendermaßen aussehen:

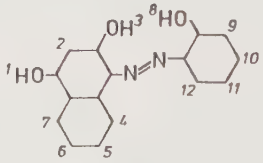


5

1,3-Dihydroxy-4-(2-hydroxy-azophenyl)-naphthalin 5 wird ausgehend vom Naphthoresorcin durch einfache Azokupplung in essigsaurer Lösung dargestellt. Im Gegensatz zu den bekannten Resorcin-Analogen, die zum Teil auch technische Verwendung gefunden haben 33), ist das Naphthoresorcin-Derivat trotz des synthetisch einfachen Zugangs bislang unbekannt geblieben. Die zur Reinigung aus Chloroform umkristallisierte Verbindung schmilzt unter Zersetzung.

Tabelle 11 1H-NMR-Spektrum der Verbindung 5
Meßfrequenz 400 MHz
Lösungsmittel d_6-DMSO

δ (ppm)	Multiziplität	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6.06	Singulett		2
6.92-7.03	Multiplett		9,10,11
7.42	'Triplett'/Dublett	7.6/1.0	5 oder 6
7.58	'Triplett'/Dublett	7.6/1.0	5 oder 6
7.86	Dublett/Dublett	7.2/1.4	12
7.91	Dublett/Dublett	7.6/0.8	4 oder 7
8.36	Dublett	8.0	4 oder 7
10.37	Singulett		1
11.90	Singulett (breit)		8
16.09	Singulett		3



3.1.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Das Infrarotspektrum der Verbindung 5 (Tabelle 28, S. 47) ist, wie auch die anderen Spektren, gekennzeichnet durch die Tatsache, daß 5 aus zwei durch eine Azobrücke verbundenen Hydroxy-substituierten Aromaten besteht, also nur wenige funktionelle Gruppen vorliegen. Erwähnt werden soll die CO-Valenzschwingung des Hydrazo-Tautomeren bei 1625 cm^{-1}. Sie besitzt, wie es auch bei den anderen vermessenen Verbindungen meist der Fall ist, eine starke Intensität.

Bei 90 MHz Meßfrequenz erlaubt das Protonenresonanzspektrum nur eine summarische Zuordnung der aromatischen Protonen als Multiplett von 6.96 - 8.48 ppm. Ein bei 400 MHz aufgenommenes Spektrum (Abb. 3) ermöglicht durch die bessere Auflösung sowie vor allem die ´Entzerrung´ der Kopplungsmuster - in der Abbildung deutlich sichtbar - eine fast vollständige Zuordnung (Tabelle 11). Dabei wird auch das Spektrum von 1,3-Dihydroxynaphthalin als Vergleich und eine Inkrementrechnung für die Protonen am Phenyl-System herangezogen. Das dem Hydroxy-Proton zugeordnete Signal bei 16.09 ppm ist Indiz für die starke Wasserstoffbrücke zum Azostickstoff. Der Unterschied zum Naphthoresorcin beträgt etwa 6 ppm.

Die Zuordnung des 13C-NMR-Spektrums erweist sich als problematisch. Obwohl das vorliegende Spektrum* gut aufgelöst ist und mit einer Pulssequenz (APT) die quartären von den tertiären Kohlenstoffen unterschieden werden können und zum Vergleich, resp. als Ausgang für Inkrementrechnungen, ein Spektrum von Naphthoresorcin angefertigt und mit Hilfe einer Inkrementrechnung 25) zugeordnet wurde (Tabelle 3, S. 6), konnte keine Zuordnung getroffen werden.

Bereits beim Naphthoresorcin als disubstituiertem Naphthalin ergeben sich erhebliche Unterschiede zwischen errechneten und gemessenen Werten. Naturgemäß werden diese Divergenzen bei trisubstituierten Naphthalinen größer, zumal im vorliegenden Fall erhebliche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Substituenten wirken. Deshalb können an dieser Stelle lediglich die nach fallenden δ-Werten (ppm) geordneten Daten des mit 75.481 MHz in d_6-DMSO aufgenommenen Spektrums aufgezählt werden:

178.4 164.0 145.1 132.7 129.4 128.8 126.8 124.8 124.1
122.8 122.2 120.4 119.1 114.6 113.6 103.7

==========

* Für die Aufnahme dieses Spektrums im Rahmen einer Gerätedemonstration danke ich der Fa. Nicolet Instrument GmbH, Offenbach/Main.
Gerät QE 300

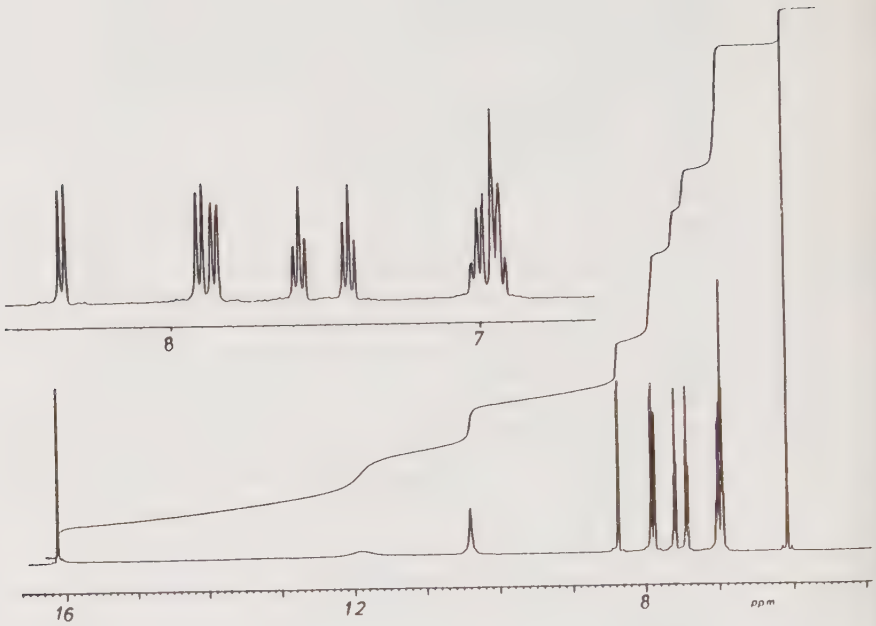


Abb. 3 1H-NMR-Spektrum von 5 in d_6-DMSO
Meßfrequenz 400 MHz
Eingefügt ist eine Vergrößerung im Bereich der aromatischen Protonen

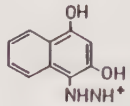
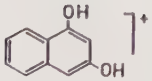
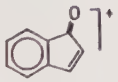
Das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (Tabelle 12) wird erwartungsgemäß von den CO-Eliminierungen der aromatischen Hydroxyverbindungs-Grundkörper sowie dem Bruch der Azo-Brücke bestimmt.

3.1.2.3 Verhalten als Radikal

Von 5 läßt sich oxidativ kein stabiles Radikal erzielen. Reduktiv dagegen - mit Glucose in ethanolischer KOH - läßt sich sehr leicht ein Radikal herstellen, wie sich zeigt allerdings unter Verlust der Azo-Funktion des Moleküls.
Das in Abb. 4 gezeigte ESR-Spektrum zeigt 4 Kopplungen mit 0.197, 0.150, 0.020 und 0.0058 mT. Mit Ausnahme

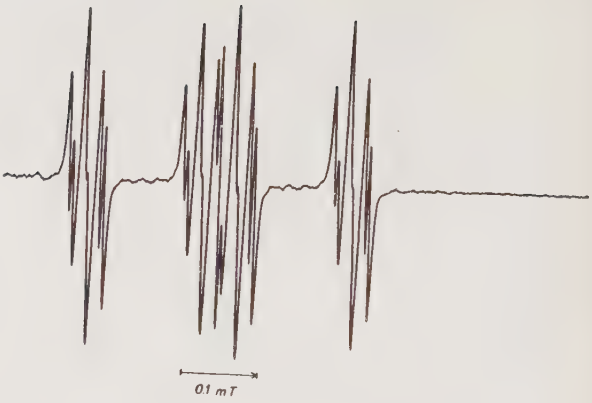
eines Tripletts (0.020 mT) bilden alle Kopplungen Dubletts. Mit Ausnahme der kleinsten Kopplung wurden alle Werte ENDOR-spektroskopisch vermessen. Eine Simulation bestätigt die Kopplungsdaten und die angenommenen Multiziplitäten. Der g-Faktor beträgt 2.0051.
Eine Stickstoffkopplung, die in 5 groß sein sollte, fehlt. Naheliegend ist daher die Annahme, daß die Azo-Funktion reduktiv abgespalten worden ist und 1,3-Dihydroxy-naphthalin vorliegt.

Tabelle 12 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 5
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	280	29.3
M^+ - CO	252	2.7
	189	60.7
189 - NH	174	39.3
	160	100
	130	77.3
	109	49.3
Phenyl$^+$	77	47.3

Zur Überprüfung wurde ein ESR-Spektrum von 1,3-Dihydroxy-naphthalin (siehe Abb. 4) angefertigt. Dies erwies sich als notwendig, da von diesem Naphthalin-Derivat lediglich ein mittels Oxidation dargestelltes Aroxyl bekannt 34) ist.
Sowohl die Daten der ESR-Messung als auch die Art der Probenpräparierung bestätigen die Annahme, daß 5 unter den Meßbedingungen die Azoaryl-Gruppe verliert. Während 5 erst nach circa einer Stunde bei Raumtemperatur, bzw. 15 Minuten bei 40°C eine nennenswerte Signalintensität bringt, ist die Radikalkonzentration bei

a)



b)

Abb. 4 ESR-Spektren in Ethanol bei Raumtemperatur
a) von 5
b) von 1,3-Dihydroxynaphthalin
Reduktionsmittel KOH/Glucose

1,3-Dihydroxy-naphthalin sofort groß. Bei 5 findet also erst der Abbau der Azo-Funktion und als Sekundärprozeß die Radikalbildung statt.
Die Natur dieses entstandenen Radikals ist dabei nicht geklärt worden. Die Möglichkeit eines Semichinons scheidet aus, da unter reduktiven Bedingungen gearbeitet wurde.

Durch Komplexbildung sollte die Azo-Brücke stabilisiert werden. Also wurde versucht, unter Zusatz von Zn-, Cd- und Pb-Ionen Radikale zu erzeugen.
Gegenüber den Versuchen ohne Metallion-Zusatz wurden die erzielten Signalintensitäten deutlich geringer, die Auflösung der Spektren ging erheblich zurück und aus letzterem Grund konnten auch keine Kopplungen mehr ausgemessen werden.
Möglicherweise ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, daß tatsächlich die erwartete Stabilisierung durch Komplexierung eintritt, ohne daß jedoch der Weg zu einer Radikalbildung im gewünschten Sinne frei würde.

3.1.3 p-Benzosemichinone

3.1.3.1 Vorbemerkungen zur Synthese

Bei der Gruppe der als Radikale besonders interessanten Azo-p-benzosemichinone ist folgendes zu beachten:

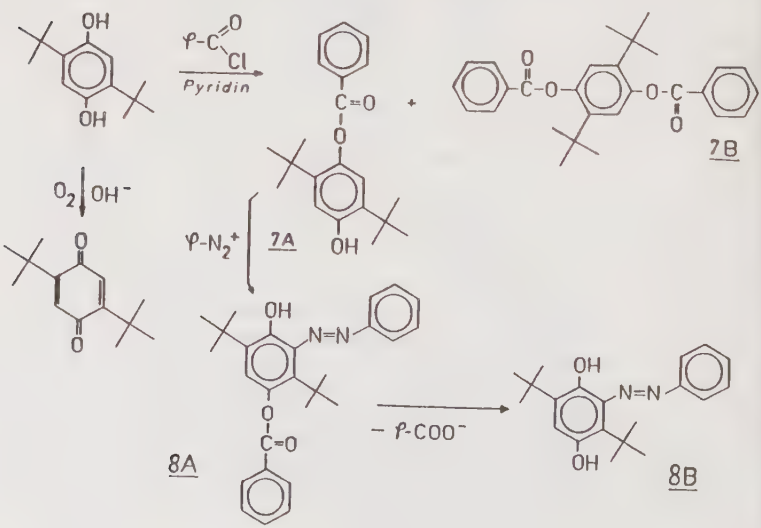
a) Die Hydrochinone sind i. a. leicht oxidierbar, respektive reagieren als Reduktionsmittel. In diesem Falle wirken sie als Reduktionsmittel in dem Sinne auf Diazoniumsalze ein, daß sie elementaren Stickstoff freisetzen. Hydrochinone lassen sich mit Diazoniumsalzen also nicht zu Azoverbindungen kuppeln.
b) Die entsprechenden Chinone sind für Azokupplungen zu wenig reaktiv. Um dies auch für den Fall der hier interessierenden Verbindungen 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion und 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion zu verifizieren (Ausnahmefälle, in denen Azokupplung bei p-Benzochinonen stattfindet siehe Lit. 35)), wurden entsprechende experimentelle Tests durchgeführt.
Für beide Substanzen wurde erwartungsgemäß festgestellt, daß sie die für ihre Verbindungsklasse typischen Reaktionen, also keine Azokupplung, zeigen.

Folglich muß selektiv eine Hydroxylgruppe geschützt werden. Die zweite Hydroxylgruppe bleibt frei, um die Reaktivität zur Azokupplung zu erhalten. Zur Bildung von Schutzgruppen wurden aus der Vielzahl bekannter Gruppierungen ausgewählt: Ameisensäureethylester, Ameisensäurephenylester, Benzoesäure.
Als weitere Möglichkeit kommt die Einführung einer Hydroxygruppe in eine fertige Azoverbindung in betracht; diese Variante wird anhand einer Sulfonsäure-Verbindung erprobt.

3.1.3.2 Synthese von 2-Azophenyl-3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-monobenzoat 8A

Im Sinne o. a. Vorbemerkung soll eine Hydroxygruppe im p-Hydrochinon mit einer Schutzgruppe versehen werden. Die Wahl fällt auf die Darstellung eines Benzoesäureesters, da hier auf experimentelle Daten 23, 36) zurückgegriffen werden kann. Da bei der Veresterung in Pyridin sowohl das gewünschte 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl) -p-hydrochinon-monobenzoat 7A als auch das Dibenzoat 7B entsteht und folglich auch entsprechende Mengen nicht umgesetztes Hydrochinon vorliegen, kann nicht aus der Reaktionsmischung weiter umgesetzt werden, sondern es muß 7A isoliert werden. Dabei wurde auch 7B isoliert und vollständig charakterisiert. Die Trennung dieser im Löslichkeitsverhalten sehr ähnlichen Substanzen muß durch mehrfaches Umkristallisieren aus polaren (Ethanol/Wasser) und unpolaren (Petrolether 110/130) Lösungsmitteln erfolgen. Dabei wird auch das durch Oxidation des Ausgangshydrochinons mit Luftsauerstoff im basischen Milieu entstandene Chinon abgetrennt.
Zur Charakterisierung der Produktverhältnisse wurden vom Reaktionsgemisch Protonen-NMR-Messungen angefertigt (s. u.).
Auf die Azokupplung sollte dann - mit oder ohne Isolierung des Zwischenprodukts - die Abspaltung der

Schema 2 Reaktionsweg zur Darstellung von 8B

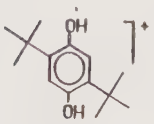


Schutzgruppe erfolgen unter Bildung der Zielverbindung 6 (2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dihydroxy-3-(2-hydroxyphenyl)- azobenzol).
Für unsubstituiertes Hydrochinon wurde diese Reaktionsfolge schon sehr früh von Witt und Johnson 37) erprobt.
Zum einfacheren Test des Reaktionswegs für das vorgegebene, mit sperrigen Substituenten belastete Hydrochinonderivat erfolgt zunächst die Umsetzung von 7A mit unsubstitutiertem Phenyldiazoniumsalz zu 8A, aus dem schließlich durch Abspaltung der Benzoylgruppierung 8B entsteht.
Die Umsetzung bis 8A erfolgt glatt und kann damit die Erfahrungen mit diazotierter Sulfanilsäure 23,36) bekräftigen. 8B läßt sich durch die üblichen Methoden der Ester-Verseifung nicht darstellen. Wahrscheinlich entsteht im alkalischen Milieu ein Semichinon (vgl. 3.1.3.2.2), das unter Bildung verschiedener Folgeprodukte abreagiert. In saurem Milieu erweist sich die Esterfunktion dagegen als inert.
Die Synthese von 6 konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

3.1.3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Da 7A in der vorliegenden Literatur 23,36) nicht vollständig (13C-Daten fehlen) und zum Teil auch abweichend von den gemessenen Werten charakterisiert wurde, seien diese Werte hier angeführt in den Tabellen 13, 14, 15 und 28. Ergänzend wurde ein Infrarotspektrum von 7A in Chloroform aufgenommen. Die im in KBr aufgenommenen Spektrum auffallende Aufspaltung der CO-Valenzbande ist darin aufgehoben. Es dürfte sich bei diesem Effekt also wahrscheinlich um ein Festkörperphänomen handeln, das bei Herstellung freier Beweglichkeit des Moleküls verschwindet. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf die stark abweichenden Schmelzpunkte, wobei der hier ermittelte mit 168°C um 12°C über dem der Literatur liegt.
Die Protonenresonanzspektroskopie bietet in diesem Falle eine einfache Möglichkeit, sich einen quantitativen Einblick in das Produktgemisch der Reaktion zu verschaffen. Wie Abb. 5 zeigt, liegen die Signale der tert. Butylgruppen aller beteiligter Moleküle genügend weit auseinander, um als Hebel zur quantitativen Analyse dienen zu können. Nach Zuordnung der Signale können als Beispiel aus dem hier abgebildeten Spektrum (Abb. 5) die Relationen 7A : 7B : Hydrochinon : Chinon = 10.0 : 3.0 : 1.1 : 1 entnommen werden. Dazu werden die Integrale der jeweiligen Signale als Maßstab der je 18 tert. Butylprotonen pro Verbindung als Bezug genommen.

Tabelle 13 Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Verbindungen 7A und 7B
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

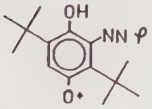
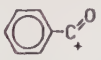
7A Fragmente	7B	m/e	Relative Intensität (%)
	M^+	430	0.3
M^+		326	10.6
	7A	326	7.9
$M^+ - CH_3$		311	1.3
	dto.	311	0.7
		222	17.2
	dto.	222	2.0
$222 - CH_3$		207	48.3
	dto.	207	6.6
$207 - CH_3$		192	1.3
	dto.	192	0.3
207 - CO		179	2.6
	dto.	179	0.3
179 - CO		151	3.0
	dto.	151	0.3
		105	100
	dto.	105	100
Phenyl$^+$		77	14.6
	dto.	77	12.9
tert. Butyl$^+$		57	15.2
	dto.	57	4.6

Da von Wax 36) und Dickmann 23) keine spektroskopische Charakterisierung von 7B angegeben wird, sei diese in den Tabellen von 7A gleichfalls vollständig beigegeben.
Das Infrarotspektrum (Tabelle 28, S. 47) von 8A weist eine charakteristische Carbonylvalenzschwingungsbande bei 1620 cm^{-1} auf.
Für die Daten aus dem Protonenresonanzspektrum (Tabelle 14) können nur für den hochsubstituierten Aromaten Zuordungen getroffen werden. Die beiden tert. Butylgruppen werden durch Einfügen des Azophenyl-Inkrements den Werten von 7A angeschlossen.
Auch die Zuordnung der 13C-Werte erfolgt auf der Basis der für 7A getroffenen Zuordnungen (Tabelle 16). Berücksichtigt wird dabei der partielle Carbonylcharakter von C1, dem das Signal bei 154.6 zugeordnet wird nach Vergleich mit den von 1 gewonnenen Werten. Wegen der starken Wechselwirkung der einzelnen funktionellen

Tabelle 14 1H-NMR-Daten der Verbindungen 7A, 7B und 8A
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS
Bezifferung der Zuordnung analog Tab. 16

δ (ppm) 7A	7B	8A	Zuordnung	Multiziplität
1.33	1.37	1.43	19	Singulett
1.39	1.37	1.61	17	Singulett
6.71	7.12	-	2	Singulett
6.93	7.12	6.91	5	Singulett
7.51- 7.67	7.47- 7.68	7.42- 8.29	8 - 10 12 - 14	Multiplett
8.18- 8.28	8.20- 8.31			
4.78 (breit)	-	15.93	1	Singulett

Tabelle 15 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 8A
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

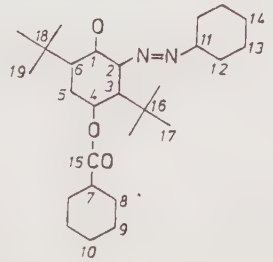
Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	430	12.6
M^+ - CO	402	1.0
M^+ - Phenyl-N	339	18.9
	325	4.0
339 - tert. Butyl	282	2.0
325 - tert. Butyl	268	2.6
	105	100.0
$Phenyl^+$	77	24.5
tert. $Butyl^+$	57	5.3

Gruppen untereinander bleibt diese Zuordnung insgesamt problematisch. Zur Veranschaulichung der Zuordnungen wurden in Abb. 6 die 13C-NMR-Spektren von 7A, 7B und 8A gegenübergestellt. Im Vergleich der Signale der tert. Butylgruppen sieht man, daß mit der Einfügung der Azofunktion erwartungsgemäß eine starke shift-Differenz zwischen den zur Azogruppe o- bzw. m-ständigen Alkylgruppen eintritt.

Tabelle 16 13C-NMR-Daten der Verbindungen 7A, 7B und 8A
Meßfrequenzen 20.115 MHz (7A,7B), 22.63 MHz (8A)
Lösungsmittel d-Chloroform

C-Atom		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7A	δ(ppm)	152.0	134.6	122.4	141.8	139.3	115.1	129.9	130.1	128.6	133.5
7B	δ(ppm)	146.5	140.0	123.1	146.5	140.0	123.1	129.9	130.2	128.7	133.6
8A	δ(ppm)	154.6a	135.5	121.8b	138.7	133.4c	139.9	129.8	130.2d	128.5	133.4c

Forts. C-Atom	11	12	13	14	15	16	17	18	19
					166.3	34.2	29.4	33.9	30.2
					165.4	34.2	30.1	34.2	30.1
	149.3	121.8b	129.4	130.2d	166.1a	34.7	29.1	37.6	33.8



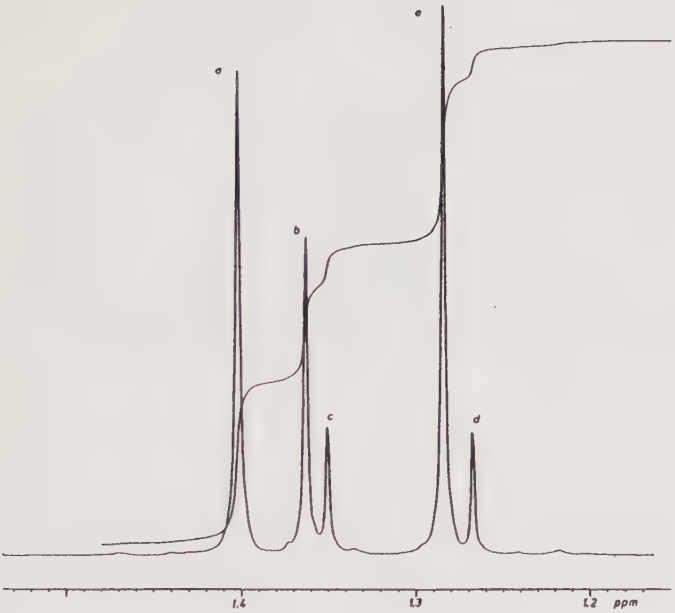
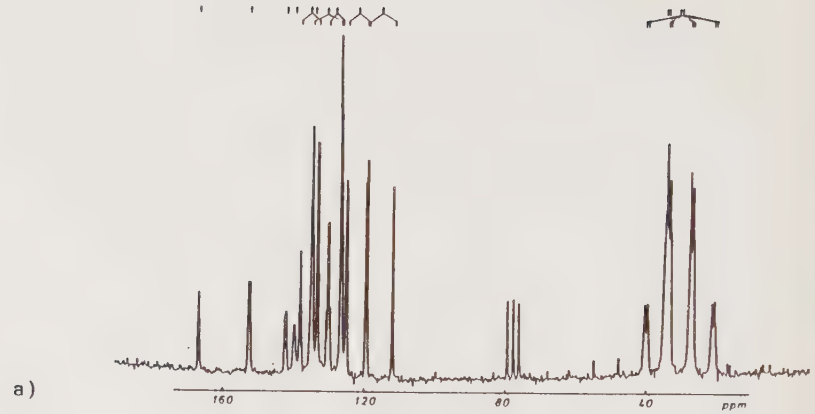


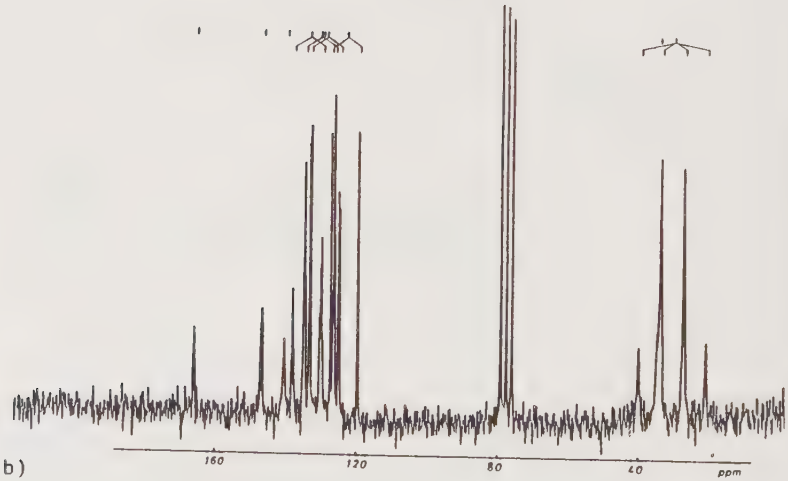
Abb. 5 Ausschnitt aus dem 1H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bei der Darstellung von 7A
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS
Meßfrequenz 400 MHz
a 7A
b 7B
c Hydrochinon
d Chinon

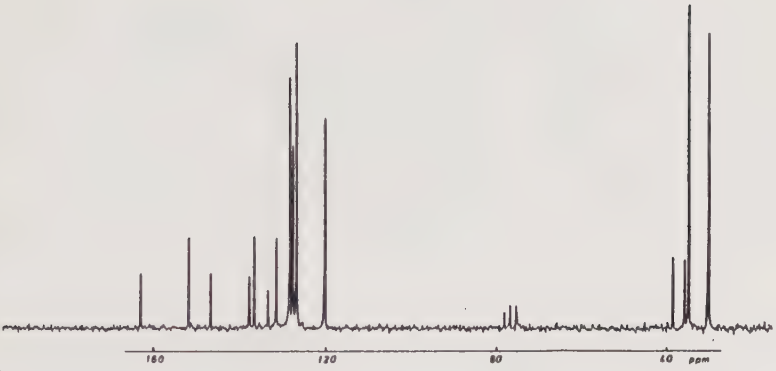
Das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (Tabelle 15) zeigt den sukzessiven Verlust funktioneller Gruppen des hochsubstituierten Aromaten. Lediglich die Ringverengung durch Carbonylfragmentierung kommt als weiterer Aspekt hinzu.

3.1.3.2.2 Verhalten als Radikal

7A läßt sich mit Bleidioxid in Toluol zu einem Phenoxyl oxidieren, das für den o-ständigen Wasserstoff eine Kopplung von 0.642 mT und für den m-ständigen


a)
160
120
80
40
ppm

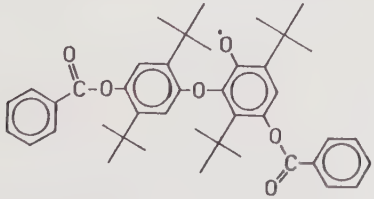

b)
160
120
80
40
ppm



c)

Abb. 6 13C-NMR-Spektren von
a) 7A in d-Chloroform, ´gated´, 20.115 MHz
b) 7B in d-Chloroform, ohne Entkoppler, 20.115 MHz
c) 8A in d-Chloroform, ´Breitband´-entkoppelt, 22.63 MHz
in a) und b) sind die ^{1}J-Kopplungsmuster jeweils eingezeichnet

Wasserstoff eine Kopplung von 0.182 mT zeigt. Die m-Kopplung entspricht damit in etwa dem Wert für das 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-substituierte Analogon, das bereits von Müller, Rieker, Mayer und Scheffler 38) mit 0.17 mT in Benzol vermessen wurde. Der g-Faktor beträgt 2.0049.
Das Radikal geht in ein Folgeradikal über, das ein Dublett mit 0.105 mT Aufspaltung zeigt. Es dürfte sich dabei wahrscheinlich um eine Dimersierung handeln zu:



Als solches ist das Radikal tagelang stabil. Der g-Faktor beträgt 2.0047.
8A läßt sich oxidativ mit Bleidioxid in Toluol nur

schlecht in ein stabiles Radikal überführen. Die Versuche ergaben alle niedrige Radikalkonzentrationen mit entsprechend schlecht aufgelösten ESR-Spektren. Die Grobstruktur der Spektren zeigt 5 Linien mit etwa 0.55 mT Abstand. Der g-Faktor entspricht etwa dem des Standards mit 2.0046.

Nachdem die präparative Darstellung von 8B aus 8A - möglicherweise wegen der Folgereaktionen des entstehenden Radikals - nicht möglich war, sollte in situ die Verseifung der Estergruppe und die reduktive Überführung in das Semichinon als Eintopfreaktion stattfinden. Dazu wird 8A in Ethanol vorgelegt und mit gesättigter ethanolischer KOH versetzt.

Zunächst wird ein 2-Komponenten-Radikalgemisch erhalten. Das nur bei sehr geringer KOH-Zugabe als Hauptkomponente vorliegende Radikal zeigt bei geringer Auflösung (Linienbreite etwa 0.03 mT) 8 äquidistante Linien mit etwa gleicher Intensität. Der Linienabstand beträgt etwa 0.07 mT. Es konnte ein ENDOR-Spektrum dieser Komponente aufgenommen werden, das 2 Protonen-Kopplungen zeigt mit 0.208 und 0.006 mT. Die Struktur des diesem Signal zugrunde liegenden Radikals konnte anhand der gemessenen Daten nicht ermittelt werden.

Das in allen anderen Fällen als Hauptkomponente - mit zunehmender Zeit meist als Alleinkomponente - vorliegende Radikal zeigt im ESR ein Dublett. Durch ENDOR-Messungen kann eine zweite, im ESR nicht aufgelöste, Kopplung nachgewiesen werden. Die beiden Kopplungswerte sind 0.246 und 0.007 mT. Der g-Faktor des Radikals beträgt 2.0046.

Eine Kopplung mit dem Stickstoff der Azo-Funktion läßt sich nicht nachweisen. Dies ist erstaunlich, da Stegmann 6) für das Semichinon aus 3-Amino-2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dihydroxy-benzol eine Stickstoffkopplung von 0.128 mT gefunden hat.

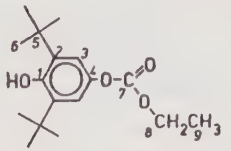
Da die kleine Kopplung von 0.007 mT recht sicher den tert. Butylgruppen zugeordnet werden kann, bleibt nur ein koppelndes Proton am Radikal übrig. Analog zu 1 muß diskutiert werden, ob die Azo-Funktion gegen eine Hydroxyfunktion substituiert wurde und das vermessene Radikal folgende Struktur besitzt:

Da dieses - alternativ als o-Semichinon formulierbare - Radikal in der Literatur unbekannt ist, wird das o-Semichinon aus 6-(1,1-Dimethylethyl)-1,2,4-trihydroxy-benzol zum Vergleich herangezogen. Ashworth 39) weist der 5-Position dieses Radikals eine Kopplung von 0.402

mT zu. Gegenüber den beobachteten 0.246 mT ist diese Kopplung erheblich geringer. Der Unterschied ist größer, als sich möglicherweise durch die Einführung der weiteren tert. Butylgruppe erklären läßt.
Aus dem vorliegenden Datenmaterial kann also geschlossen werden, daß das vermessene Radikal 8B entspricht. Bis zum Nachweis der Stickstoff-Kopplung oder zur Messung der alternativ in Frage stehenden Trihydroxyverbindung bleibt allerdings eine Restunsicherheit.
Trotz dieser Ungewissheit wurde getestet, ob bei Zugabe von Metallionen eine Veränderung der Kopplungsparameter erfolgt. Die ermittelten Kopplungen und die g-Faktoren sind identisch mit den oben angegebenen Werten. Somit muß davon ausgegangen werden, daß eine möglicherweise stattfindende Komplexierung zumindest nicht ESR-spektroskopisch nachweisbar ist.

3.1.3.3 Weitere Schutzgruppen

Ausgehend von der unbefriedigenden Ausbeute an Monobenzoat 7A, verbunden mit erheblichem Aufwand zur Reinigung, sollte versucht werden, 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl) -1,4-dihydroxy-benzol als Ausgangsmaterial zu verwenden. Die Reaktivität der sterisch durch die beiden tert.-Butylgruppen geschützten Hydroxygruppe sollte deutlich schwächer sein als die der ´freien´ Hydroxygruppe.
Es muß dabei allerdings im Auge behalten werden, daß zur Kupplung nur noch m-Positionen bzgl. der Hydroxyfunktion zur Verfügung stehen, was die diesbezügliche Reaktionsfreudigkeit herabsetzen dürfte.
Die Hydroxygruppe in 4-Stellung wurde selektiv - die Hydroxygruppe in 1-Position wurde nicht angegriffen - mit Chlorameisensäureethylester umgesetzt zu 9. Der



9

erwartete Verlust an Reaktivität zur Azokupplung war allerdings so groß, daß keine Umsetzung mit Diazoniumsalzen mehr erzwungen werden konnte.

3.1.3.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

Das spektroskopische Datenmaterial von 9 entspricht den erwarteten Standardwerten der Verbindungsklasse ohne auffällige Abweichungen.
Das Infrarotspektrum zeigt - da durch ausgeprägte

sterische Hinderung an der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke gehindert - eine scharfe und relativ intensive OH-Valenzschwingungsbande bei 3490 cm^{-1}. Die Carbonylschwingung des Ameisensäurediesters erscheint bei 1745 cm^{-1} (Tabelle 28, S.47).
Das Protonenresonanzspektrum (Tabelle 17) ist wegen der hohen Symmetrie und der deutlich unterschiedenen Signale einfach zuzuordnen.
Unter Zuhilfenahme eines gekoppelten Spektrums sowie des Datensatzes von p-Hydrochinon 25) und 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-kresol 25) können auch die 13C-Daten

Tabelle 17 1H-NMR-Daten der Verbindung 9
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform

δ (ppm)	Multiziplität	Kopplung (Hz)	Zuordnung
1.37	Triplett	7.2	CH_3
1.42	Singulett		tert. Butyl
4.29	Quartett	7.2	CH_2
5.11	Singulett		OH
6.96	Singulett		CH-arom.

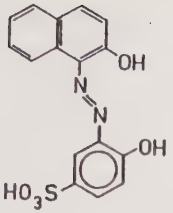
sicher zugeordnet werden. Bei 20.115 MHz wurden in Chloroform in der Reihenfolge der angegebenen Numerierung folgende δ-Werte in ppm gemessen:
151.2 136.8 117.2 143.8 34.3 29.9 154.1 64.2 14.1.
Das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum zeigt ein Fragmentierungsmuster, das sich im wesentlichen erklären läßt durch Abspaltung des Ameisensäureesters, Fragmentierung der tert. Butylgruppen und Ringverengung durch CO-Abspaltung. Interessant ist, daß offenbar ein Rekombinationsprozeß nach Zerstörung des Ameisensäureesters unter Bildung eines Ethers stattfindet (Fragmente m/e 250 und 235).

3.1.3.3.2 Verhalten als Radikal

9 läßt sich erwartungsgemäß mit Bleidioxid in Toluol zu einem stabilen Radikal oxidieren, das noch nach mehreren Tagen in hoher Konzentration vorliegt. Die Kopplung mit den m-ständigen Protonen beträgt 0.085 mT; g-Faktor 2.0047.

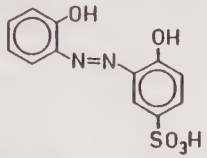
3.1.3.4 Solochrome Violett RS 10

Die verbleibende Möglichkeit der nachträglichen Einführung einer Hydroxygruppe durch Substitution einer Sulfonsäuregruppe sollte an Solochrome Violett RS



10

erprobt werden. Nicht nur 10, sondern auch andere Verbindungen mit dem Grundkörper



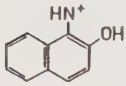
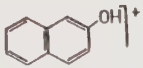
eignen sich offensichtlich sehr gut als Komplexliganden. Literaturbekannt sind Komplexe des Kupfers 40), Vanadins 41,42), Zirkoniums 43), Aluminiums 42) sowie die hier besonders interessanten Komplexe des Zink und Cadmiums 44,45). Daneben sind auch Nickel-Komplexe des noch nicht diazotierten Aminophenolteils 46) bekannt.
Zur Synthese wird o-Aminophenol durch Eintragen in Schwefelsäure sulfoniert 47). Das erwartungsgemäß stark hygroskopische Produkt, 2-Amino-4-sulfonyl-phenol 11 wird in halbkonzentrierter Schwefelsäure diazotiert und mit 2- Hydroxynaphthalin in Natronlauge gekuppelt. Sowohl die Sulfonsäure als auch deren Alkali-Salze sind sehr leicht wasserlöslich, was die Isolierung erheblich erschwert. Da anwesende anorganische Salze jedoch die weitere Umsetzung zum Hydrochinon resp. Chinon nicht stören sollten, wurden lediglich Reste organischer Substanzen durch mehrfache Umkristallisation entfernt.
Analog zu allgemeinen Vorschriften 48) wurden die Reaktionsbedingungen zur Sulfonsäuresubstitution stufenweise verschärft. In wässriger alkalischer Lösung erfolgte zunächst keine Reaktion. Sowohl der Alkaligehalt wie auch die Temperatur wurden nun erhöht, bis schließlich in Schmelze Zersetzung unter Stickstoffabspaltung eintrat. Somit erwies sich dieser Weg als im konkreten Fall nicht gangbar.

3.1.3.4.1 Spektroskopische Charakterisierung

Da 10 und 11 literaturbekannt sind, wurden die synthetisierten Substanzen mittels IR-, 1H-NMR- und Massenspektroskopie hinreichend abgesichert.
Die für o-Hydroxyazoverbindungen erwartete Carbonylvalenzschwingung im IR-Spektrum (Tabelle 28, S. 47)

liegt für 10 bei 1610 cm^{-1}.
Im Falle von 10 ist eine Festlegung des OH-Signals im 1H-NMR-Spektrum nicht möglich, da 10 nur in solchen Lösungsmitteln löslich ist, die acide Protonen austauschen. Ein bei hoher Meßfrequenz aufgenommenes Spektrum zeigt ein zwar sehr gut aufgelöstes, aber mit dem vorhandenen Datenmaterial wegen der Vielzahl sehr ähnlicher Protonen nicht zugeordnetes Multiplett im Aromaten-Bereich. Für 11 konnte eine summarische Zuordnung der aciden Protonen getroffen werden.
Beide Substanzen sind thermisch nur mäßig stabil. Zur Absicherung von 10 wurde deshalb ein Felddesorptions-Massenspektrum aufgenommen, das die erwartete Molekülmasse bestätigt. Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum (Tabelle 18) fehlt zwar erwartungsgemäß das m^+-Signal, aber die Fragmente reichen aus, um die Struktur von dieser Seite aus zu bestätigen. Das Naphtholfragment ist dabei sehr begünstigt, aber auch die Intensität des SO_2-Signals korreliert mit der leichten Zersetzlichkeit von 10 durch SO_2-Abspaltung.

Tabelle 18 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 10
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	fehlt	
$M^+ - SO_3$	264	8.6
$264 - CO$	236	2.0
	159	10.6
	144	100
	115	35.1
SO_2^+	64	61.6

3.1.3.4.2 Verhalten als Radikal

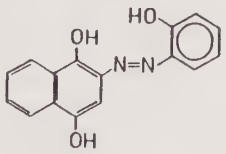
Trotz des synthetischen Fehlschlags wurde versucht, wenigstens 'in situ' ein Semichinon zu generieren. Bereits geringe Anteile der erwünschten p-Dihydroxyverbindung aus 10 sollten mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung bei leicht erhöhter Temperatur in ein Semichinon übergehen. Selbst überwiegende Mengen nicht

umgesetzter Ausgangssubstanz sowie sonstige nichtradikalbildende Nebenprodukte sollten die ESR-Messung nicht grundsätzlich unmöglich machen.
Tatsächlich ist es möglich, in 3 molarer Natronlauge ein Radikal zu erzeugen, welches unter Verwendung einer Flachzelle ein registrierbares ESR-Signal ergibt. Die Radikalkonzentration ist allerdings so gering, daß keine Kopplungen oder auch nur der g-Faktor vermessen werden konnten.

3.1.4 p-Naphthosemichinone

3.1.4.1 Zur Diazotierung von 2-Amino-p-naphthochinon 12

Die Zielverbindung



13

kann möglicherweise
a) durch Diazotierung des Aminonaphthohydrochinons und anschließender Kupplung mit Phenol oder
b) durch Diazotierung des Aminophenols und anschließender Kupplung mit 1,4-Dihydroxynaphthalin

erhalten werden.
Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.1.3.1 angestellten Überlegungen ist allerdings zu erwarten, daß 12 bei Diazotierungsversuchen im Sinne einer intramolekularen Redoxreaktion reagiert. Die Stickstoffab-

Schema 3 Mesomerie-Gleichgewicht zur Erklärung der Stickstoffabspaltung bei Diazotierungsversuchen von 12

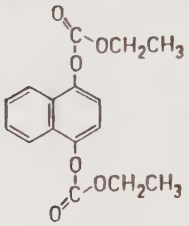
A B

spaltung sollte demnach aus der aromatischen Grenzstruktur B (Schema 3) heraus erfolgen.
Experimentell konnte bestätigt werden, daß auch unter schonenden Bedingungen das p-Naphthochinondiazoniumkation nicht herstellbar ist. Das verwendete Ausgangsamin 12 wurde nach einer Vorschrift von Moore und Fieser 49) synthetisiert.

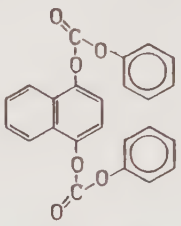
Folglich wurde für die entsprechenden Synthesen auf die unter b) angesprochene Möglichkeit der Diazotierung des Aminophenolteils und anschließende Kupplung an das 1,4-Dihydroxynaphthalin zurückgegriffen.

3.1.4.2 Azokupplung an sustituierten p-Naphthohydrochinonen

Nach den unter 3.1.4.1 getroffenen Feststellungen verbleibt die Kupplung von Diazoniumsalzen am Naphthalinsystem als Synthesemöglichkeit. Da das p-Hydrochinon des Naphthalins ebenfalls oxidationsempfindlich ist, muß analog zu Benzohydrochinon eine Hydroxygruppe geschützt werden.
Umsetzungen mit Chlorameisensäureethyl- bzw. -phenyl-

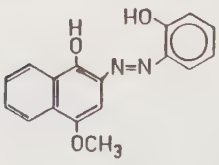


14A

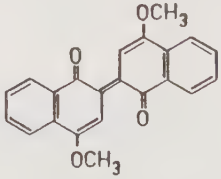


14B

estern ergaben selektiv die jeweiligen Bis-Ester 14A und 14B nebst der Ausgangsverbindung. Trotz Umsetzung von für Mono-Ester äquivalenter Mengen konnte in keinem Fall auch nur ein geringer Anteil des Mono-Esters nachgewiesen werden. Auch der Versuch der stufenweisen Spaltung der Bis-Ester scheiterte. Für die schließlich versuchte Azo-Kupplung erwiesen sich 14A und 14B als zu reaktionsträge.
Hydroxygruppen können auch durch Umsetzung zu Ethern geschützt werden. Durch Reaktion von p-Naphthohydrochinon mit salzsaurem Methanol 50) entsteht der Monomethylether 15. Die Azokupplung erfolgt analog zu einer großen Zahl von Kupplungen aromatischer Sulfonsäurederivate 51). Die so gewonnene leuchtend rote Azoverbindung 16 mit hohem Extinktionskoeffizienten hat bereits Anwendung in der Technik der Farb-Photokopie gefunden 52).



16



17

Aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte außerdem 17 isoliert werden. Das als ´Russigs Blau´ bekannte 4,4´-Dimethoxy-2,2´-binaphthyliden-1,1´-dion 17 entsteht durch Oxidation mittels Luftsauerstoff aus 4-Methoxy-naphthol-1 15 in alkalischer Lösung 53), also ohne direkten Zusammenhang mit der eigentlichen Reaktion.
Die isolierte Verbindung 16 sollte nun durch Etherspaltung zum p-Naphthohydrochinon resp. -chinon umgesetzt werden. Mit Jodwasserstoff zeigte 16 keine Reaktion; mit Bortribromid wurde mit steigender Temperatur schließlich die Spaltung der Azobrücke bewirkt, ohne daß zuvor der Methylether gespalten worden wäre.

3.1.4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Zu Vergleichszwecken wurde ein 13C-NMR-Spektrum von 12 angefertigt und unter Verwendung von Literaturdaten 55,56) zugeordnet (Tabelle 37, S. 63).
Da es sich bei 14A und 14B um hochsymmetrische Verbindungen handelt, sind die Spektren gekennzeichnet durch verhältnismäßig einfache Strukturen.
Im Infrarotspektrum (Tabelle 28, S. 47) erscheint die Carbonylvalenzschwingung bei 1760 cm^{-1} bzw. 1770 cm^{-1} (vgl. 9 mit 1745 cm^{-1}).
Im Gegensatz zu den Protonenresonanzspektren (Tabelle 19), die im Bereich der aromatischen Protonen keine Zuordnung ermöglichen, können die 13C-NMR-Spektren (Tabelle 20) völlig zugeordnet werden. Dazu werden gekoppelte Spektren, Inkrementrechnungen und der Vergleich 14A/14B herangezogen.

Tabelle 19 1H-NMR-Daten der Verbindungen 14A und 14B
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d_6-Aceton

14A δ (ppm)	14B δ (ppm)	Multiziplität	Kopplung (Hz)	Zuordnung
1.37		Triplett	7.2	CH_3
4.34		Quartett	7.2	CH_2
7.45		Singulett		
7.60-8.05		Multiplett		
	7.31-7.51	Multiplett		Phenyl
	7.65	Singulett		
	7.69-8.25	Multiplett		

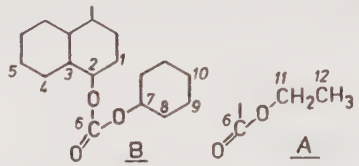
Die Massenspektren zeigen die Fragmentierung der Estergruppierung sowie Ringverengung durch CO-Abspaltung. In Analogie zu 9 wird auch hier eine Rekombination nach CO_2-Abspaltung zu Ethern beobachtet (Frag-

ment m/e 188 von 14A, Fragmente m/e 235, 219 und 207 von 14B).

Tabelle 20 13C-NMR-Daten der Verbindungen 14A und 14B
Meßfrequenz 20.115 MHz; Lösungsmittel d-Chloroform
δ-Werte (ppm)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
14A	144.6	117.0	127.1	121.3	127.4	153.3			
14B	144.8	117.1	126.5	120.9a	127.4	152.0	151.2	121.5a	129.7

C10	C11	C12
	65.1	14.2
127.6		



B A

Die Azoverbindung 16 wird in der zitierten Literatur 52) spektroskopisch und analytisch nicht beschrieben, so daß dies hier nachgeholt sei.
Das Infrarotspektrum zeigt die erwartete Carbonyl-Valenzschwingungsbande des Hydrazo-Tautomeren bei 1608 cm^{-1}. Die Schwingungsbanden der aromatischen als auch der aliphatischen CH-Bindungen weisen vergleichsweise geringe Intensitäten auf (Tabelle 28, S. 47).
Wie bei allen anderen o-Hydroxyazoverbindungen sind im Protonenresonanzspektrum auch hier die OH-Protonen stark entschirmt. Die Zuordnung der beiden entsprechenden Signale wurde anhand der shifts von Phenol respektive Naphthol unter der Annahme eines etwa gleichen Entschirmungseffekts sowie durch Analogie zu 5 getroffen. Die meisten aromatischen Protonen lassen sich keinem Signal zuordnen, da die überlappenden Kopplungsmuster sich der Analyse entziehen. Die einzige getroffene Zuordnung für das isolierte Wasserstoffatom am Naphthalinsystem geht von einer Zuordnung der kleinen Kopplungskonstanten mit 1.2 Hz von einer Kopplung zum benachbarten Hydroxy-Proton aus (Tabelle 21).
Im 13C-Spektrum kann - wegen verhältnismäßig geringer Löslichkeit wurde nur ein breitbandentkoppeltes Spektrum angefertigt - lediglich die Methylgruppe mit 55.5 ppm sicher zugeordnet werden. Die nach fallenden δ-Werten (ppm) geordneten Daten der Messung mit 20.115 MHz in d_6-DMSO sind:
174.5 148.2 146.4 132.7 132.1 131.6 130.3 130.0
127.3 126.5 125.7 121.9 120.1 115.7 114.6 101.5
55.5
Das Fragmentierungsmuster des Massenspektrums (Tabelle 22) dokumentiert im wesentlichen den Bruch der Azo-

Brücke und die Abspaltungen des Naphthols. Auf den ersten Blick scheint für die Messung eine mit 17 verunreinigte Probe verwendet worden zu sein. Nicht nur die anderen angefertigten Spektren widersprechen dieser Annahme, sondern das völlige Fehlen des mit 100% gewichteten Fragments m/e 314 aus dem Massenspek-

Tabelle 21 1H-NMR-Spektrum der Verbindung 16
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS

δ (ppm)	Multiziplität	Kopplung (Hz)	Zuordnung
3.99	Singulett		CH_3
7.05	Dublett	1.2	1t. Text
7.10-8.46	Multiplett		CH-arom.
11.33	Singulett		OH-Phenyl
15.09	Singulett		OH-Naphthyl

trum von 17 (Tabelle 24) beweist, daß 17 nicht in der Probe vorlag, sondern durch Rekombination während der Messung entstanden ist.
Zur Charakterisierung von 17 sind Infrarot-, 1H-NMR- und Massenspektren angefertigt worden. Auf eine weitere Charakterisierung mittels 13C-NMR-Daten mußte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung verzichtet werden.
Das - schlecht aufgelöste - Infrarotspektrum (Tabelle 28, S. 47) zeigt im Carbonylbereich 3 Banden, von denen wohl zwei den cis/trans-Isomeren der die beiden Naphthylsysteme verbindenden Doppelbindung entsprechen.
Im Gegensatz zu Barba 54), der ein schlecht aufgelöstes Protonen-NMR-Spektrum berichtet, ist das gemessene Spektrum von guter Auflösung (Daten siehe Tabelle 23). Auch die shifts entsprechen der angenommenen Struktur von 17 und entsprechen darüber hinaus den von Guilleme et al. 57) referierten Werten.
Das Massenspektrum (Tabelle 24) zeigt nur im Bereich hoher m/e-Werte nennenswerte Signalintensitäten. Er wähnenswert ist ein $(m^+ + 2)$-Signal, das zunächst die entsprechende reduzierte Bishydroxy-Verbindung als möglich erscheinen läßt. Anhand der sonstigen spektroskopischen Daten sowie der Tatsache, daß die bekannte reduzierte Form von 17 farblos ist 58), kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Das fragliche Signal muß somit auf eine Reaktion aus den Fragmenten zurückgeführt werden.
Die von Barba 54) aufgestellte Behauptung, es handle sich bei 17 um ein Diradikal, ist bereits von anderen Autoren 59) ausführlich diskutiert worden. Da deren

Tabelle 22 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 16
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

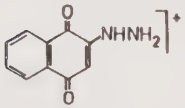
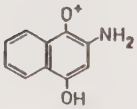
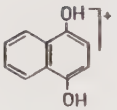
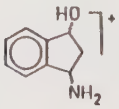
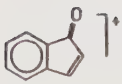
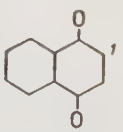
Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
$\underline{17}^+$	346	4.3
$\overline{M^+}$	294	100
$M^+ - CH_3$	279	10.0
$M^+ - CO$	266	50.7
$266 - CH_3$	251	31.1
	188	47.7
188 - 2 H	186	52
	174	10.6
	160	65.9
	147	10.0
	130	5.3

Tabelle 23 1H-NMR-Daten der Verbindung 17
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS

δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
4.08	Singulett	$\underline{CH_3}$
7.46-8.22	Multiplett	CH-arom.
8.42	Singulett	1



Resultate im wesentlichen konsistent sind mit o. a. eigenen Messungen, seien hier nur deren Argumente kurz aufgezählt.
Mittels ESR konnten diese Autoren 59) ausschließen, daß die identifizierte Substanz 17 den Charakter eines Diradikals trägt. Durch Verfolgung der Reaktion per ESR konnte als Zwischenprodukt 4-Methoxy-naphthoxyl gesichert werden. Dies scheint (g-Faktor) das von Barba beobachtete Radikal zu sein. Durch Reduktion von

Tabelle 24 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 17
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
$M^+ + 2$	346	52.9
M^+	344	63.4
$M^+ - CH_3$	329	43.1
$329 - CH_3$	314	100.0

17 mit $SnCl_2$ konnte von Sieiro und Mitarbeitern ein ESR-Signal beobachtet werden, das sehr kurzlebig ist und der postulierten Diradikal-Struktur zugeordnet wird. Erstaunlicherweise weist das berichtete Diradikal in Chloroform eine noch recht geringe Linienbreite auf (!).

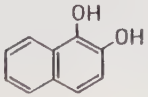
3.1.4.2.2 Verhalten als Radikal

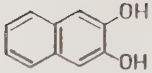
16 ergibt in Toluol mit Bleidioxid ein Radikal, das bei - bedingt durch geringe Konzentration und daraus resultierender hoher Modulationsamplitude - schlechter Auflösung ein Quintett mit etwa 0.13 mT Kopplung zeigt. Da keine für eine wirkliche Interpretation erforderliche Radikalkonzentration erzielbar war, konnten die Untersuchungen nicht weitergeführt werden.

3.1.5 o-Naphthosemichinone

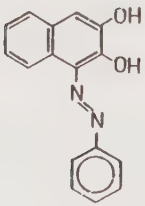
3.1.5.1 Synthese

Formal gibt es zwei Möglichkeiten, o-Naphthosemichinone aus Dihydroxynaphthalinen abzuleiten:

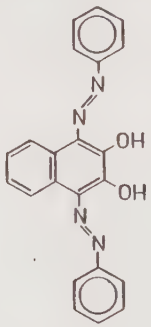
1,2-Dihydroxynaphthalin 

2,3-Dihydroxynaphthalin 

Erstere Spezies bildet relativ stabile, 'normale' Semichinone, das Semichinon des 2,3-Dihydroxynaphthalins ist dagegen unbekannt.
Es soll hier zum einen versucht werden zu testen, ob dieses hypothetische Radikal durch Komplexierung eines Mono- oder Bis-Azo-Derivats an ein Metallkation soweit stabilisiert werden kann, daß eine Charakterisierung möglich ist. Komplexierte Radikale sollten durch größere Delokalisation des freien Elektrons i. a. stabiler sein als die nichtkomplexierten Analoga. Zudem besitzen solchermaßen derivatisierte Naphthalinsysteme gegenüber dem Grundkörper die Möglichkeit - auch ohne Komplexierung -, als Radikal das freie Elektron stärker über die Azobrücken zu delokalisieren und damit zu stabilisieren.
Zum anderen bietet die Delokalisation einen Ansatzpunkt, das Redoxpotential der Verbindung, das offensichtlich sehr groß ist (s. u.), herabzusetzen.
Ob dies ausreicht, ein potentiell instabiles bzw. durch ein hohes Redoxpotential blockiertes Radikal zu sichern, hängt von einigen schwer abzuschätzenden Faktoren ab, z. B. der Komplexbildungsenthalpie und der Bildungsenthalpie des freien, nichtkomplexierten Radikals.



18



19

1-Azophenyl-2,3-dihydroxynaphthalin 18 läßt sich durch Azokupplung in schwach saurer Lösung darstellen 60). Dies ist gleichzeitig ein experimenteller Nachweis der Schwierigkeit, das Dihydroxynaphthalin zu oxidieren (o- und p-Benzohydrochinone werden sofort zu den Chinonen oxidiert).
Die aus Ethanol in roten Nadeln kristallisierende Verbindung ist hygroskopisch.
1,4-Bis(azophenyl)-2,3-dihydroxynaphthalin 19 wird analog zur von Friedländer 60) (gleichfalls bei-

McGuckin 61) erwähnt) beschriebenen Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure in basischem Milieu durchgeführt. Die in Lösung leuchtend rotviolette Verbindung ist in festem Zustand fast schwarz und wie 18 hygroskopisch. Zur Isolierung von 19 muß immer von gleichzeitig entstandenem 18 abgetrennt werden. Die Darstellung von 19 ohne gleichzeitig zurückbleibendes 18 war auch mit einem kräftigen Überschuß an Phenyldiazoniumsalz nicht möglich.

3.1.5.2 Spektroskopische Charakterisierung

Während bei 18 im Infrarotspektrum (Tabelle 28, S. 47) die Hydroxybande noch verhältnismäßig scharf erscheint, wird bei 19 (Tabelle 28, S. 47) durch zunehmende Möglichkeit der H-Brückenbildung die angesprochene Bande erheblich breiter. Beide Verbindungen zeigen die CO-Valenzschwingungen der tautomeren Form: 1633 cm^{-1} (18), 1620 cm^{-1} (19).
In den Protonenspektren wurde lediglich zwischen aciden Protonen (16.09 ppm für 18, 16.02 ppm für 19) und den Signalen der aromatischen Protonen unterschieden. Ob ihrer geringen Unterschiede können letztere trotz z. T. sehr guter Auflösung nicht zugeordnet werden. Die Aromaten-Multipletts liegen (Lösungsmittel d-Chloroform) im Falle von 18 bei 5.14 - 8.32 ppm und im Falle von 19 bei 7.18 - 8.26 ppm. Erstaunlich ist bei 18, daß nur ein Signal für die beiden Hydroxygruppen gefunden werden konnte. Eine plausible Erklärung hierfür liegt nicht vor.
13C-NMR-Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit beider Substanzen nicht angefertigt werden.
Wegen der geringen thermischen Stabilität der Verbindungen konnten keine elektronenstoßinduzierten Massenspektren aufgenommen werden. Die mit Felddesorptionstechnik gemessenen Spektren bestätigen die Molekülmasse.

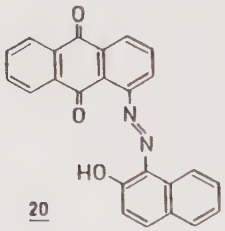
3.1.5.3 Verhalten als Radikal

Weder von 18 noch von 19 konnten ESR-Signale erhalten werden. Dabei wurden sowohl oxidative Methoden (u. a. Toluol/Bleidioxid) als auch reduktive Methoden (Ethanol/KOH/Glucose) versucht. Letztere deshalb, weil ausgehend von den spektroskopischen Untersuchungen auch eine Chinon-Struktur als potentiell möglich angenommen wurde. Auch Zusätze an Metallionen ändern nichts daran, daß auf diesem Weg entgegen der eingangs (Kapitel 3.1.5.1) formulierten Spekulation keine stabilen Radikale erhalten werden können.

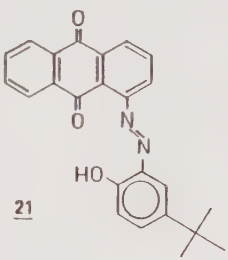
Im Gegensatz zum Naphthochinonsystem, das die Diazotierung einer o-Aminogruppe nicht zuläßt,kann im 9,10-Anthrachinon eine Aminogruppe in 1- oder 2-Position relativ leicht in die Diazoniumfunktion umgewandelt werden 62). Aus praktischen Gründen erfolgt bei nachfolgenden Synthesen eine Beschränkung auf von 1-Aminoanthrachinon abgeleitete Azoverbindungen.
Da die in 20 vorgefundene Schwerlöslichkeit der Verbindungen unerwünscht ist, wurde - hier eben nicht aus Gründen der Radikalstabilität - verstärkt die Einführung von tert.-Butylgruppen geplant. Verbindung 23 demonstriert, daß eine Methylgruppe zwar eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit bewirkt, die tert.-Butylgruppen hierfür aber besser geeignet sind.

3.1.6.1 Synthese

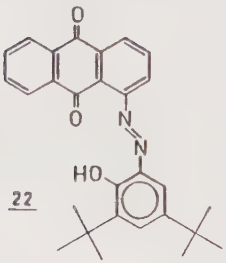
Die somit synthetisierten Liganden sind:



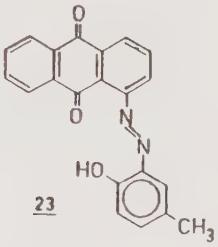
20



21



22



23

Zur Darstellung als am besten geeignet erwies sich die Vorschrift von Gattermann 63) zur Diazotierung und Kupplung der Anthrachinone. Gattermann beschrieb auch schon die Synthese von 20, das auch von Maki 64) beschrieben wird.
Unter geringen Abweichungen wird immer so vorgegangen, daß das Diazoniumsalz als Sulfat in halbkonzentrierter Schwefelsäure dargestellt wird. Die Kupplungen erfolgen in basischem Milieu. Die eingesetzten tert.-Butylphenole bedürfen einer Vorreinigung. Alle Verbindungen sind intensiv rot und der erwartete Ef-

fekt der Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch die tert.-Butylgruppen tritt bei 21 und 22 ein. Während 20 in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nur in konzentrierter Schwefelsäure recht gut löst, lassen sich 21 und 22 in mittelpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform recht gut lösen.
22 ist auch eingesetzt worden zur Lithium-Bestimmung 65), wobei von Dziomko et al. als analytische Daten die Elementaranalyse und der Schmelzpunkt gegeben werden, eine spektroskopische Beschreibung aber nicht erfolgt; 23 diente zur Identifizierung und Abgrenzung von p-Kresol von anderen einfachen Phenolen mittels TLC 66). Hier fehlen neben den spektroskopischen auch sämtliche analytischen Daten. 21 ist dagegen in der vorliegenden Arbeit erstmalig synthetisiert worden.

3.1.6.2 Spektroskopische Charakterisierung

Da 20 - 23 strukturell sehr ähnlich sind, ergeben sich durchweg vergleichbare Spektren.
Die Infrarotspektren (Tabelle 28, S. 47) zeigen neben den auch hier zugeordneten Hydrazo-Carbonyl-Valenzschwingungsbanden die Carbonylbanden der Anthrachinone.
In den Protonenresonanzspektren (Tabelle 25) fallen die zwar unterschiedlichen, aber durchweg starken Entschirmungseffekte der Hydroxyprotonen auf. Sonst entsprechen die Daten den Erwartungswerten.
Die von 21 - 23 ermittelten 13C-Daten sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Von 20 konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung kein derartiges Spektrum aufgenommen werden. Obwohl die Daten von 1-Amino-

Tabelle 25 1H-NMR-Daten der Verbindungen 20 - 23
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS

	δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
20	6.70-8.70	Multiplett	CH-arom.
400 MHz	17.01	Singulett	OH
21	1.35	Singulett	tert. Butyl
90 MHz	1.52	Singulett	tert. Butyl
	7.26-8.47	Multiplett	CH-arom.
	15.50	Singulett	OH
22	1.38	Singulett	tert. Butyl
400 MHz	7.00-8.41	Multiplett	CH-arom.
	13.89	Singulett	OH
23	2.36	Singulett	CH_3
90 MHz	6.92-8.48	Multiplett	CH-arom.
	13.87	Singulett	OH

anthrachinon zum Vergleich bzw. als Ausgang für Inkrementrechnungen zur Verfügung standen 67), konnten Zuordnungen über die Alkylsubstituenten hinaus nicht getroffen werden.
Elektronenstoßinduzierte Massenspektren konnten wegen der geringen thermischen Belastbarkeit dieser Gruppe

Tabelle 26 Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Verbindungen 22 und 23 direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

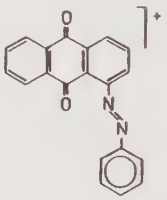
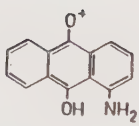
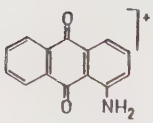
22	23	m/e	Relative Intensität(%)
	Fragment		
21^+		440	1.3
M^+		384	25.2
$M^+ - CH_3$		369	7.9
$M^+ - CO$		356	1.3
$356 - CH_3$ oder		341	4.6
$369 - CO$			
	M^+ fehlt		
		310	20.5
		224	11.2
		223	100
$223 - NH$		208	20.2
	dto.	208	100
$223 - CO$		195	15.2
$208 - CO$		180	14.9
	dto.	180	72.2
$195 - H_2O$		177	21.2
$195 - CO$		167	13.2
	$180 - CO$	152	44.4
	Phenyl-CO^+	105	50.3
	tert. Butyl$^+$	57	70.9

Tabelle 27 13C-NMR-Daten der Verbindungen 21, 22 und 23
Lösungsmittel d-Chloroform
δ -Werte (ppm)

21	184.0	182.8	164.4	147.5	142.2	138.0	136.7
20.115 MHz	134.7	134.5	134.2	134.0	133.8	133.6	132.7
	131.8	127.9	127.2	126.8	126.5	126.4	122.5
	112.9	35.6	34.4	30.7	29.7		
22	183.9	183.0	182.5	155.2	148.6	142.9	138.0
20.115 MHz	135.0	134.3	134.0	133.4	132.5	129.3	128.8
	127.7	127.1	126.8	122.0	120.0	34.1	31.0
23	184.0	182.6	155.2	148.6	138.2	136.8	135.0
22.63 MHz	134.4	134.0	132.8	132.6	129.4	128.9	127.7
	126.8	122.0	120.2	20.3			

von Verbindungen nur von 22 und 23 aufgenommen werden (Tabelle 26). Dominierend in diesen Spektren ist der Bindungsbruch der Azo-Brücke. Daneben sind noch Fragmentierungen erkennbar, die auf Abspaltungen aus den Alkylsubstituenten bzw. auf Ringverengung durch CO-Abspaltung zurückführbar sind. Für 20, 21 und 23 wurden die Molekülmassen durch Felddesorptions-Technik ermittelt.

Tabelle 28 IR-Spektren der Azoverbindungen bzw. deren Vorstufen in KBr; Wellenzahl (cm^{-1})
Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach

Verbindung	OH-Valenz	CH-Valenz ar.	CH-Valenz aliph.	CO-Valenz *
1	3540m(Schulter) 3400s(breit)		3000m,2960ss 2910s,2870s	1613ss*
2	3520ss		2990m,2960ss 2910s,2870s	
4A	3440m(breit)	3055w	2995w,2910m 2810w	1614ss*
4	3430m(breit)	3080w 3070m 3030w	2920m,2810w	1608ss*
5**	3070m(breit) 2940m(breit)			1625s*
7A	3460s(breit)	3070w	2995s,2960ss 2915s,2875s	1735s 1710ss
7B	3450m(breit)	3070w	2990s,2965ss 2910s,2875s	1732ss

8A	3430m(breit)	3070w	3000m,2960ss 2915s,2870m	1735ss 1620w* (Schulter)
9	3490ss	3095w	3000s,2970ss 2950ss,2910s 2875s	1745ss
10	3430s(breit)	3070m (breit)		1610s*
11	NH: 3570m,3505m Säure:3090m(breit)			
14A		3080w	2990m,2940w 2910w,2870w	1760ss
14B		3100w 3075w 3070w 3055w 3040w 3015w		1770ss 1731m
16	3420w(breit)	3085w	2995w,2935w 2835w	1608s*
17	3330w(breit)		2960m,2920m 2850m	1728m 1658s 1620w
18	3350ss	3060w 3050w 3030w		1633m*
19	3430m(breit)	3100w 3060m 3030w 3015w		1620m*
20	3440m(breit)	3060m 3030m		1668ss 1648m 1623s*
21	3430m(breit)	3070w	3000m,2960ss 2925s,2870m	1673ss 1639m*
22	3430w(breit)	3070m	2960s,2905m 2870m	1672ss 1619m*
23	3430w(breit)	3070w 3020w	2920w,2860w	1670ss 1621m*

==========

* CO-Valenzschwingung des Hydrazo-Tautomeren

** aufgenommen von Herrn G.Farag am Anorg. Chem. Institut der Universität Tübingen

3.1.6.3 Verhalten als Radikal

Alle 4 untersuchten derivatisierten Anthrachinone zeigen dasselbe Verhalten. Sowohl in basischen

Lösungsmitteln wie DMF bei Zugabe von KOH, wie auch bei Reduktion mit KOH und Glucose in Ethanol wird die Azogruppe zur Aminogruppe reduziert und es entsteht so 1-Aminoanthrachinon, bzw. das Semichinon davon. Dies ist unabhängig von der Gegenwart von Metallsalzen, die also in diesem Falle nicht stabilisierend wirken.
Die Daten wurden durch ESR- und ENDOR-Messsungen ermittelt; die Identität des vermessenen Radikals (Abb. 7; Ausgangsverbindung 20) wurde durch vergleichende Messung an 1-Aminoanthrachinon ermittelt. Die H-Kopplungen betragen (ermittelt durch ENDOR): 0.221, 0.181, 0.136, 0.083, 0.060 und 0.021 mT.
Da dieses Radikal lediglich ein unerwünschtes Abbauprodukt darstellt, wurde auf die Ermittlung der Stickstoffkopplung verzichtet.
Ergänzend soll nur darauf hin gewiesen werden, daß offensichtlich die Art des Reaktionsmediums einen erheblichen Einfluß hat, da ein durch elektrochemische Reduktion 68) erhaltenes Radikal von 1-Amino-anthrachinon völlig andere Werte aufweist: 0.145 (N), 0.080 (NH), 0.051, 0.025, 0.014 mT.
Direkt bei Auftreten eines ESR-Signals liegen zudem 23, 21 und 22 als Radikal-Gemische vor. Die Reihenfolge entspricht dabei einer Zunahme des Anteils des weiteren Radikals. 22 läßt sich bei geeigneter Probenbereitung auch kurzzeitig als nahezu reines Radikal erhalten, das nicht dem 1-Aminoanthrachinon

Abb. 7 ESR-Spektrum von 1-Aminoanthrasemichinon aus 20 in Ethanol bei Raumtemperatur
Reduktionsmittel KOH/Glucose

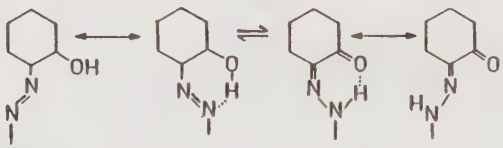
entspricht. Ein ENDOR-Spektrum hiervon zeigt 2 H-Kopplungen mit 0.0943 mT und 0.0514 mT. Damit kann das Radikal nicht der Struktur von 22 entsprechen, denn analog zu 1-Amino-anthrachinon (abzüglich der Amino-

Protonen) werden 5 Protonen-Kopplungen erwartet.
Es erscheint plausibel - ausgehend vom Grundgerüst des Moleküls - 9,10-Anthrachinon als in Frage kommend zu betrachten. Der Vergleich mit Literaturdaten bekräftigt diese Vermutung. Atherton 69) und Yoshida 70) haben für 9,10-Anthrasemichinon in Ethanol mit Kalium als Gegenion die Werte 0.094 und 0.054 mT gefunden.

3.1.7 Diskussion der charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften

Grundlegend für das Verständnis der spektroskopischen Daten der in den Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.6 beschriebenen o-Hydroxyazoverbindungen ist die Wechselwirkung zwischen der Hydroxygruppe und der Azo-Funktion. Diese Wechselwirkung kann beschrieben werden durch die Zuordnung des Wasserstoffatoms entweder zum Sauerstoff (als Hydroxygruppe) oder zum Stickstoff (unter Bildung eines Hydrazons). Neben diesen beiden Extremen der Formulierung läßt sich genauso eine Wasserstoffbrücke O-H-N formulieren (siehe Schema 4).
Diese Wasserstoffbrücke darf nicht so interpretiert werden, daß ein Resonanzhybrid mit delokalisierten Elektronen vorliegt, sondern es haben die Untersuchungen von Burawoy 71) und Berrie 72) gezeigt, daß physikalisch existente Azo- und Hydrazonformen vorliegen.
Dieses Gleichgewicht ist außer mit den unten näher besprochenen Methoden der IR-, 1H-NMR- und 13C-NMR-

Schema 4 Zur Wechselwirkung der funktionellen Gruppen in o-Hydroxyazoverbindungen



Spektroskopie mittels Elektronenspektroskopie 71), Röntgenstrukturanalyse 73), 14N-NMR-Spektroskopie 72) und 15N-NMR-Spektroskopie 74) eingehend untersucht worden.
Ohne Anspruch auf Gültigkeit in allen Fällen kann als Ergebnis aller dieser Untersuchungen festgehalten werden, daß Azophenole lediglich etwa 0 - 3 % Anteil an Hydrazon bilden, während Azonaphthole etwa 60 - 100 % Anteile an Hydrazon haben und Azoanthranole in der Regel als Hydrazone vorliegen 74b).
Spektroskopische Konsequenzen der in Schema 4 gezeigten Strukturen sind sowohl in den IR- wie auch in den NMR-Spektren sichtbar.
Für die Infrarotspektroskopie bilden die zu erwarten-

den (in den vorangegangenen Kapiteln bei den einzelnen Substanzen beschriebenen) Carbonylvalenzschwingungsbanden sowie die entsprechenden NH-Valenzschwingungsbanden die Grundlage, die jeweilige Gleichgewichtslage deutlich zu machen. Für den Fall der CO-Banden beruhen die bislang getroffenen Zuordnungen auf Literaturvergleichen 75,76). In den Arbeiten von Morgan 75) und Hadzi 76) werden auch Messungen der NH-Valenzschwingungen in Lösung (meist chlorierte Kohlenwasserstoffe) berichtet. Aus den unten näher erläuterten Gründen konnten analoge Messungen bei den hier synthetisierten Verbindungen nicht gemacht werden.
Ausschlaggebend hierfür ist, daß viele Verbindungen in den für die IR-Messungen in Frage kommenden Lösungsmitteln nicht hinreichend löslich sind und somit keine Messung möglich war. Zudem wird bereits von Morgan 75) berichtet, daß eine - ursächlich nicht geklärte - Abhängigkeit der Beobachtbarkeit dieser Banden vom Lösungsmittel besteht.
Die Lage der OH-Valenzschwingung erweist sich als kein geeignetes Charakteristikum für die Gleichgewichtslage oder auch nur für das Molekül selbst. Während für p-Hydroxyazoverbindungen von Catchpole 77) ein direkter Zusammenhang zwischen Lage der OH-Valenzschwingung und den pK_A-Werten gefunden wurde, sind die Daten von o-Hydroxyazoverbindungen wegen der Breite der Banden für solche Analysen ungeeignet.
Vom Gleichgewicht in Schema 4 ebenfalls beeinflußt sein sollte die N-N-Valenzschwingung der Azogruppe. Da sie aber mit etwa 1450 cm^{-1} 75) bereits im ´fingerprint´-Bereich liegt und zudem über die Wechselwirkung mit der Hydroxygruppe eine nicht unbeträchtliche Verschiebung gegenüber der ´Normallage´ erwartet werden darf, wurde auf eine Zuordnung verzichtet.
In den 1H-NMR-Spektren sind gleichfalls charakteristische Merkmale der Hydroxy-Azo-Wechselwirkung zu beobachten in Form einer starken Entschirmung des Hydroxy-Protons. Eine Aufspaltung des Signals in zwei Signale, die jeweils der OH- bzw. NH-Spezies entsprechen, ist nicht beobachtbar. Es ist also in Relation zum Zeitmaßstab der NMR ein schnelles Gleichgewicht, dessen Signal einem Mittelwert entspricht.
Diese Aussage gilt nur für die o-Hydroxyazoverbindungen, denn Saeva 78) konnte bei nur leicht erniedrigten Temperaturen bei 4-(p-Methoxyphenylazo)-1-naphthol ein Hydroxy-Signal bei 3.59 ppm und ein NH-Signal bei 10.19 ppm beobachten. Die analoge o-Hydroxyverbindung ergibt laut Saeva nur ein Signal bei 16.2 ppm. Andere Autoren 79) haben versucht, den Einfluß von Substituenten auf die Lage des OH-Signals in solchen Systemen zu erfassen, ohne jedoch allgemein gültige Aussagen machen zu können. Es stellt sich die Frage, ob

die Ergebnisse der Infrarotmessungen und der Protonen-NMR-Messungen miteinander korreliert werden können.

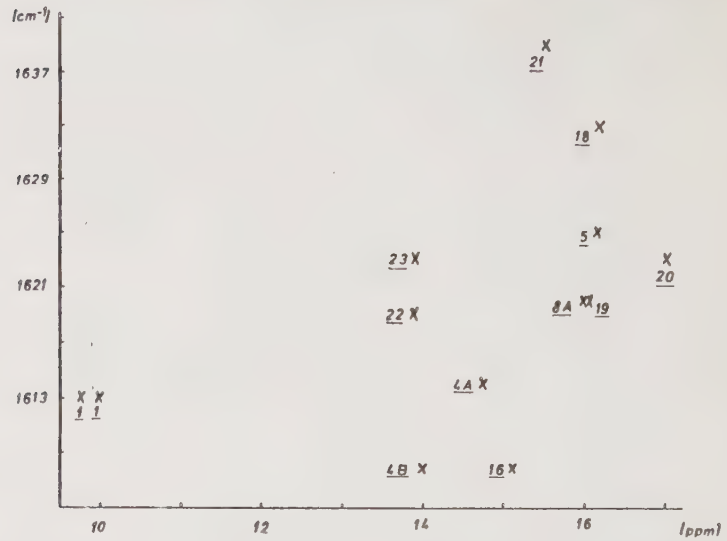


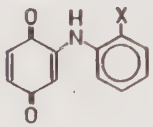
Abbildung 8 Versuch zur Korrelation von IR- und 1H-NMR-Daten

Dazu wurden die jeweiligen Meßwerte gegeneinander aufgetragen (Abb. 8). Auch unter Auslassung der beiden Extremwerte von 1 ergibt diese Aufstellung, daß zwischen den Werten aus Infrarotmessungen und denen aus ^{1}H-NMR-Messungen keine Korrelation besteht.
Für eine solche Korrelation ist es wohl notwendig, den Einfluß der H-Tautomerie von den anderen Effekten wie zum Beispiel dem Effekt der Wasserstoffbrücke zu trennen. Schneider und Mitarbeiter 80) haben für den Fall einfacher Moleküle den Einfluß von X-H-X´-Brücken auf die Lage der H-Resonanzen in NMR-Spektren isoliert, indem sie Vergleichsmessungen zwischen gasförmigen (wechselwirkungsfreien bzw. wechselwirkungsarmen) und flüssigen Proben vorgenommen haben.
Nach Vornahme einer Suszeptibilitätskorrektur für die Meßdaten der Flüssigkeiten ermittelten die Autoren aus der Differenz einen ´Wechselwirkungs´-shift, der für Methan 0 ppm und für Fluorwasserstoff etwa 6.65 ppm beträgt.
Für den vorliegenden Fall ist es aus naheliegenden Gründen nicht möglich, ´wechselwirkungsfreie´ Daten zu ermitteln. Zum einen lassen sich die Verbindungen wohl kaum unzersetzt in den gasförmigen Zustand überführen, zum anderen handelt es sich nicht um intermolekulare Wechselwirkungen, sondern um intramolekulare Wasserstoffbrücken.

Die letzte der signifikanten Konsequenzen der Hydroxy-Azo-Wechselwirkung ist diejenige, die sich auf die Kohlenstoff-13-Spektren auswirkt. Sie zeigt sich insbesondere darin, daß die involvierten C(OH)-Kohlenstoffe einen deutlichen Carbonylcharakter zeigen. Gleichzeitig wird durch die starke Interaktion schon allein dieser beiden benachbarten funktionellen Gruppen eine Zuordnung durch Inkrementrechnung unmöglich. Die Zuordnungen - soweit in der vorliegenden Arbeit angegeben - beruhen auf Interpretation von Kopplungen, Intensitätsbetrachtungen, Datenabgleich zwischen strukturell verwandten Verbindungen etc.. Lediglich bei den in den Molekülen manchmal enthaltenen monosubstituierten Phenylresten konnten Inkrementrechnungen greifen, die über grobe Abschätzung der chemischen Verschiebung hinausgiengen.
Auch vorliegende 13C-NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen 81) von o-Hydroxyazoverbindungen konnten insbesondere für die C-OH-Kohlenstoffe keine Zuordnung treffen.
Die Eigenschaften der Azoverbindungen hinsichtlich Komplexierung sowie Radikalstabilität werden in Kapitel 4 diskutiert.

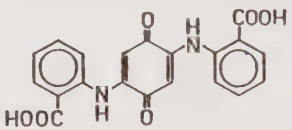
3.2 Amine

Die Untersuchungen über Amine - genauer: sekundäre Amine - als Ligandensysteme wurden weniger umfassend angelegt, als diejenigen über die Azoverbindungen. Hauptgrund dafür ist die fehlende Evidenz guter chelatbildender Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen. Von Seiten des Radikalgrundkörpers wurde eine Beschränkung auf p-Semichinone vorgenommen. Grundkörper ist damit:



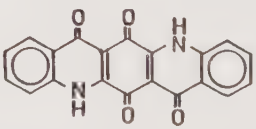
3.2.1 Synthesen

Unsubstituiertes p-Benzohydrochinon läßt sich nach Braun 82) mit Anthranilsäure und Natriumchlorat in Anwesenheit von Ammoniumvanadat zu 2,5-Bis(2-carboxy-anilino)-1,4-dion-2,5-cyclohexadien 24 umsetzen. Ob-



24

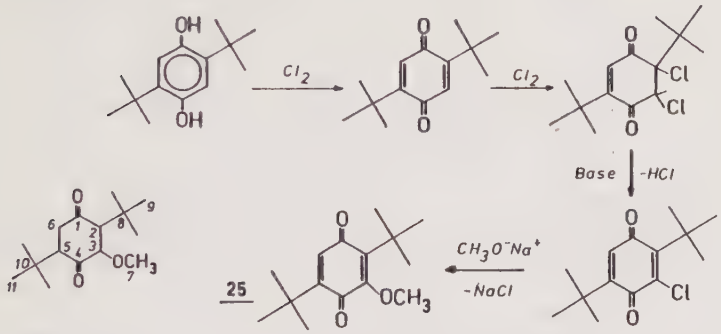
gleich die Bis-Funktionalität eher unerwünscht ist, wird 24 als Einstieg in das angestrebte Gebiet synthetisiert. Das aus DMF gut kristallisierende Chinon (allerdings mit nicht leicht zu entfernendem DMF im Kristall) wurde auch schon für Polychelate mit Co und Cu eingesetzt 83) und kann mit Schwefelsäure leicht ins Chinacridonchinon



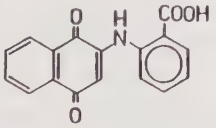
überführt werden 84).
Da eigentlich die Synthese eines Monoamins angestrebt wird, gibt es 3 Möglichkeiten:
Zum einen ist nach Martynoff und Tsatsas 85) die direkte Darstellung möglich; allerding muß dabei eine Trennung von nicht unbeträchtlichen Mengen der Di-substituierten Produkte erfolgen. Zudem werden von Martynoff keine geeigneten Amine referiert und auch nach Acheson 86) gibt es keine Möglichkeit, die Monosubstitution wirklich gezielt herbeizuführen.
Den nächsten Ansatzpunkt für eine gezielte Synthese bietet nach Anslow 87) der Austausch einer Methoxy-

gruppe im p-Chinon gegen ein sekundäres Amin. Zu diesem Zweck wurde 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dion-3-methoxy-2,5-cyclohexadien 25 hergestellt. Die Synthese

Schema 5 Syntheseweg zu 25



setzt zunächst 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dihydroxy-benzol mit Chlorgas zu 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,3-dichlor-1,4-dion-5-cyclohexen 88) um. Mittels einer Base wird Chlorwasserstoff abgespalten und man erhält 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-3-chloro-1,4-dion-2,5-cyclohexadien 88). Mit Natriummethylat setzt sich dies leicht um zu 25. Der abschließende Austausch gegen ein sekundäres Amin unterblieb jedoch.
Die dritte Möglichkeit erschließt einen präparativ einfachen Zugang mittels Verwendung von Naphthochinon, das wegen des Naphthalin-Grundkörpers überhaupt keinen Ansatzpunkt für die übliche, bevorzugte Bis-Substitution bietet. Nach Lesnianski 89) ergibt das Erhitzen beider Komponenten - p-Naphthochinon und Anthranilsäure - in Ethanol die gewünschte Verbindung 26:



26

Wegen der schonenderen Reaktionsweise wurde dies der Umsetzung nach Yakushevskii 90) in siedendem Eisessig vorgezogen.

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Da für 24 weder in der Arbeit von Braun 82) noch der vorangegangenen Arbeit von Lesnianski 89) noch in der anwendungsbezogenen Literatur (s. o.) spektroskopische Daten angegeben worden sind, sei dies hier nachgeholt. Das Infrarotspektrum (Tabelle 29) zeigt erwartungsge-

Tabelle 29 IR-Spektren der Aminoverbindungen bzw. ihrer Vorstufen in KBr; Wellenzahl (cm^{-1})
Intensitäten: ss=sehr stark, s=stark, m=mittel, w=schwach

Verbindung	OH-Valenz NH-Valenz	CH-Valenz ar.	CH-Valenz aliph.	CO-Valenz
24	3420s(breit) 3080s(breit)			1680s 1645s
25*		3310w 3290w 3260w	2995s 2960ss 2910s 2870s	1668ss 1648ss
26	3400m(breit) 3060s(breit			1680ss 1610ss

* Aufnahme als Film

mäß breite Banden bei 3420 cm^{-1} (Amin) und 3080 cm^{-1} (Säure). Hinzu kommt die Carbonylvalenzschwingung der Säure (1680 cm^{-1}) und des Chinons (1645 cm^{-1}). Die starke Bande bei 1604 cm^{-1} dürfte der olefinischen CC-Valenzschwingung entsprechen.
Auch die in Tabelle 30 zusammengefaßten Werte der 1H-NMR-Messung lassen sich eindeutig mit der Struktur von 24 korrelieren, ungeachtet der Tatsache, daß das Kopplungsmuster der aromatischen Protonen des Anthranilsäureteils nicht aufgelöst werden konnte.
Von den gemessenen 13C-NMR-Daten (Tabelle 31) wurden die Werte für das Säure-C mit 168.2 ppm 91) und das Chinon-C mit 180.6 ppm 55,92) zugeordnet. Da wegen der schlechten Löslichkeit kein gekoppeltes Spektrum gemessen werden konnte, wurden die übrigen Signale nicht zugeordnet.

Tabelle 30 1H-NMR-Daten der Verbindungen 24 und 26
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d_6-DMSO

	δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
24	3.41	Singulett (sehr breit)	OH
	6.24	Singulett	CH-olefin.
	7.15-8.06	Multiplett	CH-arom.
	10.75	Singulett (breit)	NH
26	3.46	Singulett (breit)	OH
	6.55	Singulett	CH-olefin.
	7.10-8.12	Multiplett	CH-arom.
	10.80	Singulett	NH

Tabelle 31 13C-NMR-Daten der Verbindungen 24, 26
Meßfrequenz 20.115 MHz
Lösungsmittel d_6-DMSO; δ-Werte (ppm)

24	180.6	168.2	144.3	139.3	133.8	131.9	129.3	123.8
	120.9	98.2						
26	183.0	181.1	168.6	143.3	140.1	134.8	133.9	132.8
	132.1	131.9	130.0	126.2	125.3	123.1	120.3	119.5
	105.0							

Das in Tabelle 32 aufgelistete Massenspektrum bestätigt die Struktur. Auffällig ist die Häufigkeit und relative Stabilität von CO_2-Abspaltungsprodukten.
Die als ölige Flüssigkeit anfallende Verbindung 25 ist neu und wurde deshalb vollständig charakterisiert. Das Infrarotspektrum zeigt, da das p-Benzochinon unsymmetrisch ist, zwei CO-Valenzschwingungsbanden bei 1668 cm^{-1} und 1648 cm^{-1} (Tabelle 29).
Mit Ausnahme der sehr dicht beieinander liegenden Signale der tert. Butylgruppen ist das Protonenresonanzspektrum sehr einfach zu interpretieren (Tabelle 33).
Die Zuordnung der 13C-NMR-Daten erfolgt nicht in so einfacher Weise. Unter Berücksichtigung eines gekoppelten Spektrums sowie Vergleichsdaten aus der Literatur 55,93,94) können die Meßwerte zuverlässig den einzelnen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. In der o.a. Reihenfolge lauten die mit 20.115 MHz mit d-Chloroform als Lösungsmittel gemessenen δ-Werte in ppm:
189.4 137.9 157.1 183.6 152.4 133.5 60.7 34.5
28.9 35.3 30.6.
Das Fragmentierungsmuster des Massenspektrums zeigt (Tabelle 34) die erwarteten Abspaltungen aus den tert. Butylgruppen sowie Carbonylabspaltung.
Die Aminonaphthochinonverbindung 26 wird in der Literatur 89,90) spektroskopisch nicht beschrieben.
Wie bei 24 sind auch bei 26 im Infrarotspektrum (Tabelle 29) breite Banden erkennbar, die sich dem Amin (3400 cm^{-1}) und der Säure (3060 cm^{-1}) zuordnen lassen. Der Carbonylschwingung der Säure wird eine Bande bei 1680 cm^{-1} zugeordnet, dem Naphthochinon eine Bande bei 1610 cm^{-1}.
Die Zuordnungen der Signale der 1H-NMR-Messung sind aus Tabelle 30 zu entnehmen. Die ermittelten 13C-NMR-Daten (Tabelle 31) können soweit analog 24 zugeordnet werden, daß für die Naphthochinon-CO-Kohlenstoffe die Werte 183.0 ppm und 181.1 ppm und für den Säure-Kohlenstoff der Wert 168.6 ppm zugeordnet werden. Da 26 für ein gekoppeltes Spektrum zu schlecht löslich ist, sind für eine weitere Zuordnung zu wenige Daten

Tabelle 32 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 24
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

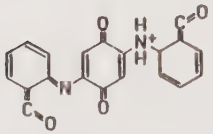
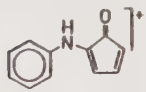
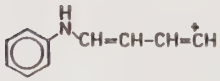
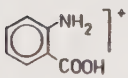
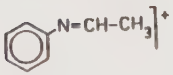
Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	378	53.6
	344	25.8
$M^+ - CO_2$	334	64.6
344 - CO	316	39.1
316 - CO + H	289	27.8
	170	37.7
	144	100
	137	23.8
	119	42.4
Phenyl$^+$	77	75.5

Tabelle 33 1H-NMR-Daten der Verbindung 25
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS

δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
1.27	Singulett	tert. Butyl
1.35	Singulett	tert. Butyl
3.83	Singulett	CH_3
6.40	Singulett	CH-olefin.

verfügbar.
Das Massenspektrum von 26 zeigt die erwarteten Fragmentierungen. Erstaunlich ist die hohe Stabilität der Verbindung, die sich in einem m^+-Signal äußert, das

Tabelle 34 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 25
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	250	53.6
$M^+ - CH_3$	235	100
$M^+ - 2\ CH_3$ oder $M^+ - OCH_2$	220	3.0
235 - CO	207	16.7
M^+ - tert. Butyl	193	29.1
193 - CO	165	22.5
tert. $Butyl^+$	57	43.0

die höchste Intensität hat und damit der Bezugspeak ist. Im Einzelnen bestehen die Fragmentierungen aus einer Wasserabspaltung aus dem Molekülion sowie daran anschließend 3 CO-Eliminierungen. Ein Anthranilsäureion vervollständigt die Zahl der Fragmente.

3.2.3 Verhalten als Radikal

24 läßt sich nur dann mit ethanolischer KOH und Glucose reduzieren, wenn die Löslichkeit durch Zumischen eines besseren Lösungsmittels, als es Ethanol ist, erhöht wird. Das hierzu verwendete Lösungsmittel ist DMSO. Das erhaltene ESR-Signal (Abb. 9) ist allerdings unsymmetrisch und weist damit auf das Vorliegen eines Radikal-Gemisches hin. Da nach mehreren Tagen ein ESR-Signal erhalten wird, das identisch ist mit dem des p-Benzosemichinons, läßt sich annehmen, daß im Gemisch das Semichinon des Bisamins neben dem des Monoamins vorliegt. Die Endstufe dieser Amin-Abspaltung bildet dann das p-Benzosemichinon.
Da sich kein ESR-Spektrum einer Einzelkomponente erzielen läßt, wurde auf eingehendere Untersuchungen des Radikal-Gemisches verzichtet.
Wird DMSO durch DMF ersetzt, ändert sich nichts am Vorliegen des Radikal-Gemisches. Bei Verwendung von Pyridin-Zumischungen wird der Amin-Abspaltungsprozeß beschleunigt und es läßt sich so schneller das p-Benzosemichinon nachweisen.
Auch die Heranziehung von Literaturdaten 95) zur Darstellung von Amino-p-benzosemichinonen erbrachte keinen brauchbaren Hinweis auf Darstellung ohne Desaminierung.
25 bildet durch Reduktion mit KOH in Ethanol ein sehr stabiles Semichinon, das eine sehr große Radikalkon-

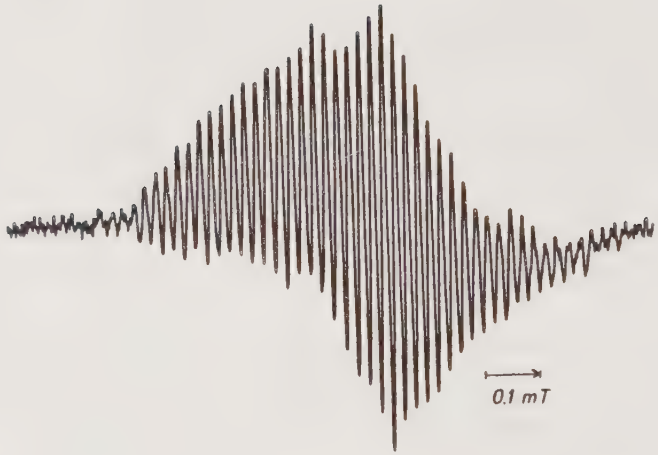


Abb. 9 ESR-Spektrum von 24 in Ethanol/DMSO
Raumtemperatur
Reduktionsmittel KOH/Glucose

zentration noch nach einem halben Jahr zeigt. Die Kopplung beträgt 0.248 mT, der g-Faktor ist 2.0045. Vergleichsdaten dazu gibt eine Arbeit von Hewgill 96), der 5-Alkoxy-2-(1,1-dimethylethyl)-1,4-benzosemichinon in Ethanol mit NaOH vermessen hat. Die Kopplung mit dem Proton in 3-Position beträgt 0.189 mT und ist damit deutlich kleiner als der für 25 gemessene Wert. Hewgill ist die Auflösung der Kopplung der tert. Butylgruppe gelungen, deren Wert er mit 0.009 mT angibt, was im Falle von 25 nicht möglich ist, da es sich um nichtäquivalente tert. Butylgruppen handelt, die zwei Kopplungen gleicher Größenordnung in das Spektrum einbringen.
Die große Langzeitstabilität bei hoher Radikalkonzentration, ein einfaches Kopplungsmuster (Dublett) und die geringe Linienbreite (0.023 mT) zusammen mit einfacher Probenherstellung lassen das Radikal als geeignet erscheinen, als Referenz zu dienen.
26 ergibt erwartungsgemäß mittels Reduktion mit KOH/Glucose in Ethanol ein Radikal, dessen Konzentration hoch genug ist, um die Protonen-Kopplungen mit ENDOR zu bestimmen. Die so ermittelten Kopplungswerte sind: 0.1491, 0.1157, 0.0777, 0.0529 und 0.0214 mT.

Es scheint sich dabei um das Semichinon von 26 zu handeln, denn
a) würde Naphthosemichinon lediglich 3 Kopplungen ergeben und
b) läßt sich 2-Amino-naphthosemichinon durch einen Literaturvergleich aus der Reihe der Möglichkeiten ausscheiden. Sieiro und Mitarbeiter 97) reduzierten 2-Aminonaphthochinon in Ethanol/Wasser mit Alkali/Glucose und erhielten die in Tabelle 35 aufgeführten Werte. Diese unterscheiden sich deutlich von den für 26 ermittelten Daten. Zur Zuordnung der Daten soll erwähnt werden, daß Sieiro der Position 8 des Moleküls eine sehr kleine, nicht aufgelöste Kopplung zugeordnet hat.
Weitere Vergleichsdaten sind einer Arbeit von Bullock und Howard 98) zu entnehmen, die verschiedene N-Alkyl-substituierte 2-Amino-p-naphthosemichinone mit NaOH in iso-Propanol vermessen haben. Die Werte für die Stickstoffkopplungen liegen zwischen 0.184 und 0.189 mT; die übrigen Kopplungen liegen näher bei den Werten von 2-Amino-p-naphthosemichinon als bei denen von 26. Bullock weist der NH-Kopplung dabei den Wert der N-Kopplung zu. Im Bereich von 0.0768 bis 0.0850 mT, der hier die der NH-Kopplung zugewiesenen Werte abdeckt, gibt Bullock keine Kopplungsparameter an.
Ohne diese Zuweisung von Bullock und Howard 98) nachprüfen zu können, wird deshalb davon ausgegangen, daß der ENDOR-spektroskopisch als Protonen-Kopplung gesicherte Wert in Analogie zu 97) der NH-Kopplung entspricht.
Die Analyse des ESR-Spektrums ergibt eine Stickstoff-Kopplung von 0.182 mT; der g-Faktor beträgt 2.0040.
Nach etwa 20 Stunden ergibt ein ESR-Spektrum das Vorliegen eines Folgeradikals, dessen ENDOR-Spektrum 3 Protonen-Kopplungen mit 0.195, 0.148 und 0.023 mT zeigt. Der naheliegende Verdacht, es könne sich um ein durch Amin-Abspaltung entstandenes 1,4-Naphthosemichinon handeln, kann durch Vergleich mit den Literaturdaten für dieses Radikal widerlegt werden.
Wie die Daten aus Tabelle 35 (H-Kopplungen ermittelt durch ENDOR, N-Kopplungen und Linienbreiten aus ESR-Spektren) zeigen, werden die Kopplungsparameter durch Metallsalz-Zusätze beeinflußt. Es liegt also eine Wechselwirkung zwischen Metallion und Radikal vor. Der Einfluß wirkt sich nicht aus auf die g-Faktoren, die alle bei 2.0040 liegen.

Tabelle 35 ESR-Daten von 26
Lösungsmittel Ethanol; Reduktionsmittel KOH/Glucose
Kopplungen in mT

	a_N	a_{NH}	a_H	a_H	a_H	a_H	Linienbreite
2-Aminonaphthochinon 96)*	0.170	0.085	0.173	0.140	0.033	0.013	
26	0.182	0.0777	0.1491	0.1157	0.0529	0.0214	0.009
26 + Pb^{2+}	0.180	0.0768	0.1473	0.1139	0.0521	0.0232	0.007
26 + Zn^{2+}	0.182	0.0787	0.1482	0.1150	0.0525	0.0214	0.007
26 + Cd^{2+}	0.178	0.0776	0.1504	0.1160	0.0507	0.0202	0.009

* Sieiro und Mitarbeiter haben die H-Kopplungen in der oben angeführten Reihenfolge zugeordnet zu den Positionen 3, 7, 5, 6. Für die Position 8 wurde ein Wert von 0 angegeben.

3.3 Hydrazine

3.3.1 Synthese

Bei dieser Verbindungsklasse wurde nur ein Vertreter synthetisiert und auf seine Eigenschaften getestet:

27 27A

2-(Phenylhydrazino)-p-naphthochinon 27, tautomer mit 2-(Phenylazo)-p-naphthohydrochinon 27A, wird nach Dudley 99) aus 2-Hydroxy-p-naphthochinon mit Phenylhydrazin in Eisessig dargestellt. Die Reaktion läßt sich als Hydrazonbildung aus dem im Gleichgewicht vorliegenden 4-Hydroxy-o-naphthochinon deuten.
Bei Raumtemperatur zersetzt sich die Substanz langsam und sollte daher für längere Aufbewahrung im Kühlschrank verbleiben.
Versuche, die analoge 2´-Carboxyverbindung durch Umsetzung von 2-Carboxyphenylhydrazin mit 2-Hydroxy-p-naphthochinon auf analoge Weise wie 27 zu erhalten, blieben ohne Resultat. Bei den Umsetzungsversuchen entstanden Vielkomponentengemische, in denen die gewünschte Verbindung nicht nachweisbar war.

3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Da von 27 durch Dudley 99) lediglich die UV-Daten als spektroskopische Charakteristika ermittelt wurden, seien hier die restlichen spektroskopischen Daten kurz erläutert.
Bereits von Dudley wird erwähnt, das IR-Spektrum besitze eine schlechte Auflösung. Dies muß bestätigt werden, dennoch sei auf die ermittelten Daten hingewiesen: Die NH- bzw. OH-Valenzschwingung liegt bei 3250 cm^{-1} (sehr breite Bande) und die aromatische CH-Valenzschwingungsbande liegt bei 3060 cm^{-1}. Die oben angesprochene Tautomerie mit einer Azohydrochinon-Struktur wird bestätigt durch die beiden Banden bei 1630 cm^{-1} und 1608 cm^{-1}, die deutlich verschieden sind von den Erwartungswerten der Carbonylvalenzschwingungen für ein unsubstituiertes Naphthochinon.
Die 1H-NMR-Signale entsprechen den Erwartungswerten. In Aceton als Lösungsmittel gibt das einzeln stehende Proton am Naphthochinon ein Singulett bei 6.52 ppm und die NH-Protonen geben ein breites Signal bei 8.90 ppm. Die restlichen Protonen der beiden aromatischen Systeme erscheinen als nicht zugeordnetes Multiplett bei 7.09 bis 8.42 ppm.
Die 13C-NMR-Daten wurden anhand von Inkrementabschätzungen 25,55) unter Zugrundelegung der Zuordnung von 12 zugeordnet. 2-Aminonaphthochinon wiederum wurde unter Zuhilfenahme von Literaturdaten 55,56) analysiert. Daß dennoch im Naphthylbereich gewisse Zuordnungsschwierigkeiten geblieben sind, kann den in Tabelle 36 aufgeführten Daten für beide Verbindungen entnommen werden. Den Chinon-Kohlenstoffen wurden in der Zuordnung die Werte 171.7 ppm zugeordnet gegenüber 182.0 bei 12. Dieser Befund bestätigt die aufgrund des Infrarotspektrums getroffene Aussage, daß tatsächlich die tautomere Form 27A erheblichen Anteil am Zustand des Moleküls besitzt.
Aufgrund der leichten thermischen Zersetzlichkeit der Substanz wurde das Massenspektrum in Felddesorptions-Technik aufgenommen. Das Molekulargewicht wurde dadurch bestätigt.

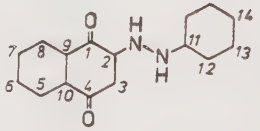
3.3.3 Verhalten als Radikal

Vermessen wurde zunächst die essigsaure Reaktionslösung. Darin liegt ein Radikal in recht hoher Konzentration vor, das bei Linienbreiten von 0.25 mT eine Kopplung von 0.51 mT in Form eines 1:1:1-Tripletts zeigt. Der g-Faktor beträgt 2.0035.
Das Intensitätsverhältnis scheint auf eine Stickstoff-Kopplung hinzudeuten. Eine sichere Aussage ist jedoch mit Hinblick auf die hohe Linienbreite nicht möglich.

Tabelle 36 13C-NMR-Daten der Verbindungen 12 und 27
Meßfrequenz 22.63 MHz (12), 20.115MHz (27); Lösungsmittel d_6-DMSO

C-Atom		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	δ(ppm)	182.0	150.4	102.5	182.0	125.2a	134.5b	132.0b	125.7a	133.1c	130.3c	
27	δ(ppm)	171.7	143.7	102.3	171.7	132.5a	132.2a	126.0b	125.3b	131.9a	127.0b	146.5

Forts. C-Atom	12	13	14
27	116.7	129.3	122.5



a, b, c unsichere Zuordnung

Das Radikal besitzt eine hohe Lebensdauer, eine Abnahme der ESR-Signal-Intensität fand während des Beobachtungszeitraumes von einigen Tagen nicht statt. Selbst bei Ausfällen durch Wasserzugabe und Trocknung läßt sich die Festsubstanz als Radikal nachweisen.
Weitere Untersuchungen über dieses Reaktionsnebenprodukt wurden nicht vorgenommen.
27 selbst ergibt in Ethanol nach KOH-Zugabe ein sta-

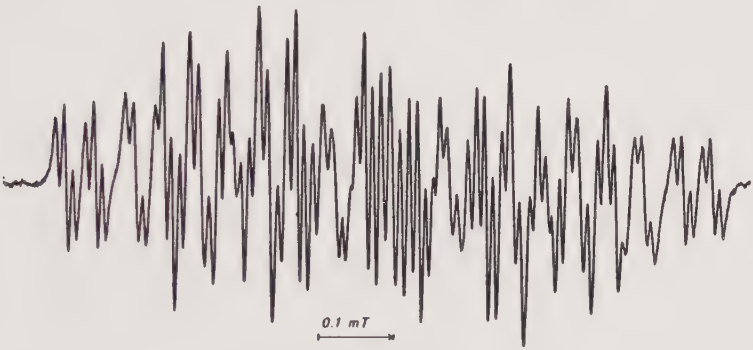
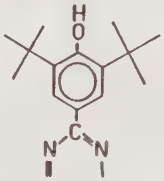


Abb. 10 ESR-Spektrum von 27 in Ethanol/KOH
Raumtemperatur

biles, in recht hohen Konzentrationen herstellbares Radikal. Die ENDOR-Messung zeigt 5 Protonenkopplungen mit 0.177, 0.140, 0.097, 0.039 und 0.011 mT.
Trotz dieser vorliegenden Daten und einer sehr guten Auflösung des Spektrums (Abb. 10) ist es nicht gelungen, das Spektrum insgesamt zu interpretieren. Zumindest die Kopplungen mit einem oder zwei Stickstoffen sollten noch die Protonenkopplungen ergänzen.
Der g-Faktor beträgt 2.0040.

3.4 Formazane

Im wesentlichen stellt sich hier die Aufgabe, das eingangs (Kapitel 2) erwähnte Zincon (2-Carboxy-2´-hydroxy-5´sulfoformazylbenzol) mit einer geeigneten Gruppe zu versehen, aus der sich ein stabiles Radikal ableiten läßt. Aus synthetischen Gründen (s. u.), aber auch deshalb, weil sich auf diese Weise ein stabiles Radikal mit hinreichend einfacher Hyperfeinstruktur bilden sollte, wurde eine Hydroxygruppe gewählt, die eine in nachfolgender Skizze angedeutete Position einnehmen soll:

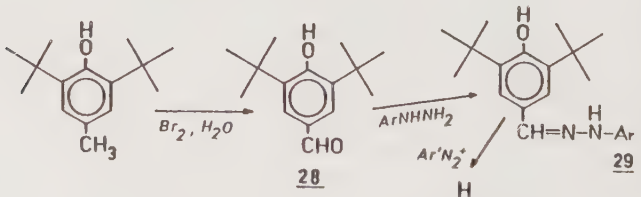


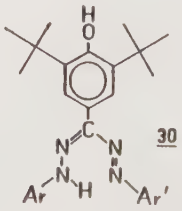
Die Radikalklasse ist damit die der Aroxyle. Die Stabilität des Radikals sollte aufgrund der sterischen Hinderung durch die beiden tert.-Butylgruppen groß sein (vgl. das Radikalverhalten der Ausgangsverbindung 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzaldehyd 28). Der Kontakt zum komplexierten Metall sollte der Verbindungsklasse entsprechend maximal sein, da die Elektronendichte in 4-Position hoch ist.

3.4.1 Synthese

Zunächst soll Verbindung 30A synthetisiert werden, um den Reaktionsweg und das Verhalten der Formazane zu testen. Dazu - und allen nachfolgenden Synthesen -

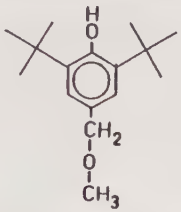
Schema 6 Syntheseweg für 30A und analoge Formazane





29A: Ar=C_6H_5
29B: Ar=C_6H_4COOH
30A: Ar=Ar´=C_6H_5
30B: Ar=C_6H_5, Ar´=C_6H_4OH
30C: Ar=C_6H_5, Ar´=C_6H_4COOH
30D: Ar=C_6H_4COOH, Ar´=C_6H_5

wird 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzaldehyd 28 nach bekannter Vorschrift 100) durch Oxidation des p-Kresols mit Brom hergestellt.
Wird bei der Oxidation mit subäquivalenten Mengen Brom gearbeitet und danach in Methanol erhitzt, so kann als Nebenprodukt der Benzylmethylether 31 isoliert werden.



31

Üblicherweise kann diese Verbindung dargestellt werden durch Oxidation des p-Kresols in Methanol mit Mangantriacetat 101), mit Silberoxid 102) oder mit Jod 103). Brom stellt also lediglich ein weiteres Oxidationsmittel dar. Der Benzylether 31 wird - ähnlich wie 2 - als Stabilisator für vielfältige technische Produkte eingesetzt 104). Dies erklärt das lebhafte Interesse an seiner Darstellung.
Die Umsetzung des Aldehyds 28 ins Phenylhydrazon 29A erfolgt nach Standardmethoden. Als letzter Schritt - 29A wird isoliert - wird mit Phenyldiazoniumchlorid gekuppelt.
Die intensiv violett gefärbte Verbindung 30A bedarf bei sorgfältiger Reinigung der Ausgangsprodukte sowie korrekter Versuchsdurchführung keiner weiteren Reinigung. Pokhodenko et al. 105) haben gleichfalls 30A synthetisiert und mit Nickel- und Palladium-Komplexen dieses Liganden ESR-Untersuchungen beschrieben. Zur Darstellung von 30D wurde 29B analog aus 28 und 2-Hydrazinobenzoesäure 106) dargestellt. Die versuchte Kupplung mit Phenyldiazoniumsalzen führte allerdings zu keinem positiven Resultat. Der zweite beschrittene Weg per Kupplung von diazotierter Anthranilsäure an 29A blieb genauso erfolglos wie Versuche zur Darstellung von 30B. Als testbare Substanz konnte also lediglich 30A hergestellt werden.

3.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die Infrarotspektren der Verbindungen 29A, 29B und 30A sind in Tabelle 37 aufgelistet. Die Banden zwischen - je nach angesprochener Verbindung - 3610 cm^{-1} und 3630 cm^{-1} können dabei als verhältnismäßig scharfe Banden dem sterisch abgeschirmten OH als Valenzschwingungen zugeordnet werden. Pokhodenko 105) gibt für 30A eine OH-Valenzschwingungsbande bei 3640 cm^{-1} an. Da bei 30A durch die sterische Abschirmung die Lage dieser Bande

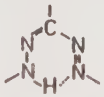
verhältnismäßig unabhängig von Konzentration und evtl. in KBr vorhandenem Wasser sein sollte, kann diese - allerdings nicht sehr große - Differenz nicht erklärt werden.

Tabelle 37 IR-Spektren der Formazane bzw. ihrer Vorstufen in KBr

Wellenzahl (cm^{-1}); Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach

Verbindung	OH-Valenz NH-Valenz	CH-Valenz ar.	CH-Valenz aliph.	CO-Valenz
29A	3610ss	3090w	3000m	
	3430w(breit)	3060w	2960ss	
	3320s	3030w	2910s	
			2875s	
29B	3630s	3070w	3000m	1655ss(breit)
	3400w(breit)		2960ss	
	3360w		2910s	
	3285m		2870s	
30A	3630ss	3060w	3000m	
	3430w(breit)	3025w	2955ss	
			2910s	
			2870s	
31	3540s	3070w	3000s	
			2955ss	
			2930s	
			2870s	
			2820m	

Die NH-Valenzschwingung erscheint wesentlich breiter bei 3400 cm^{-1} bis 3430 cm^{-1}. Die Bandenform dieser NH-Valenzschwingung korreliert - wie auch die übrigen spektroskopischen Daten - mit dem von Hunter 107) allein aufgrund der physikalischen und komplexbildenden Eigenschaften der Formazane formulierten Vorschlag der NHN-Brücke zum internen 6-Ring:



29B zeigt zudem bei 3285 cm^{-1} die Schwingungsbande der Säurekomponente, deren Carbonylvalenzschwingung durch Wechselwirkung mit der N-NH-Funktion als sehr breite Bande bei 1655 cm^{-1} erscheint.
Die 1H-NMR-Daten sind ob der strukturellen Ähnlichkeiten von 29A, 29B und 30A vergleichbar und können in Tabelle 38 gegenübergestellt werden. Erstaunlich ist die starke Entschirmung des NH-Protons mit 11.15 ppm (29B) bis 15.08 ppm (30A). Die Zuordnung in Abgrenzung

zum Signal der Hydroxygruppe erfolgte in Übereinstimmung zur Literatur 108). Die Zuordnungen der OH- und CH=N-Protonen erfolgte durch Analogie zu 28. Dessen Werte sind OH: 5.86 ppm und CHO: 9.85 ppm (ermittelt in Chloroform). Die von Pokhodenko 105) in Tetrachlorkohlenstoff für 30A veröffentlichten Werte stimmen in etwa mit den in Tabelle 38 angegebenen Werten überein. Die ermittelten 13C-NMR-Daten dieser drei Verbindungen konnten durch Inkrementrechnungen auf der Basis der Zuordnung von 28 (Tabelle 39), Berücksichtigung von Intensitätseffekten sowie durch Datenabgleich aller 4 Spektren zugeordnet werden. Das Spektrum von 30A bestätigt ein schnelles Gleichgewicht

da für die beiden formal verschieden substituierten Phenylreste nur ein Datensatz gefunden wird. Alle ermittelten Daten sind in Tabelle 39 gegenübergestellt.
Die in den Massenspektren (Tabelle 40) beobachteten Fragmentierungen lassen sich erwartungsgemäß zumeist auf Bindungsbrüche des CNN-Teils sowie Abspaltungen aus den tert. Butylgruppen deuten.

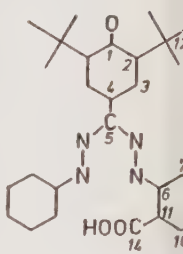
Tabelle 38 1H-NMR-Daten der Verbindungen 29A, 29B und 30A
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS (29A,30A)
d_6-Aceton (29B)

	δ (ppm)		Multizi-	
29A	29B	30A	plität	Zuordnung
1.47	1.47	1.53	Singulett	tert. Bu
5.33	6.29	5.31	Singulett	OH
6.83-7.43	6.66-7.90	7.27-7.72	Multiplett	CH-arom.
7.48	7.61	7.97	Singulett	CH-Phenol
7.64	7.99		Singulett	CH=N
12.18	11.15	15.08	Singulett	NH

Die ermittelten Daten des Benzylethers befinden sich in den Tabellen 37, 39, 41 und 42. Alle Werte entsprechen den an die Verbindungsklasse gestellten Erwartungen.

Tabelle 39 13C-NMR-Daten der Verbindungen 28, 29A, 29B, 30A und 31
Lösungsmittel d-Chloroform;
Meßfrequenzen 20.115 MHz (28 - 30A) und 22.63 MHz (31)
δ -Werte in ppm

C-Atom	28	29A	29B*	30A	31
1	159.4	154.4	154.9	154.0	153.3
2	136.4	136.1	136.1	135.8	135.7
3	127.4	123.2	123.5	123.2	124.8
4	128.6	126.6	126.2	128.4	128.5
5	191.4	138.8	142.0	142.4	75.2
6		145.1	148.4	148.0	
7		112.6	113.6	118.5	
8		129.1	131.6	129.3	
9		119.5	117.0	127.1	
10			135.4		
11			107.5		
12	34.3	34.2	34.3	34.5	34.0
13	30.0	30.2	30.1	30.4	30.0
14			172.4		57.6 (CH_3)



* Messung aufgenommen unter Verwendung von $Cr(acac)_3$ zur Unterdrückung des NOE.

Tabelle 40 Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Verbindungen 29A, 29B und 30A
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C;
Elektronenenergie 70 eV
RI = Relative Intensität %

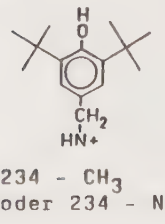
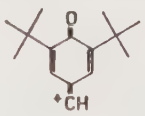
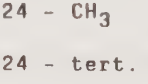
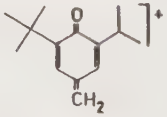
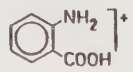
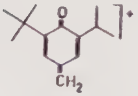
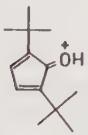
29A Fragment	m/e	RI	29B Fragment	m/e	RI	30A Fragment	m/e	RI
M^+	324	1.3	M^+	368	100	M^+	428	1.
			$M^+ - H_2O$	350	67.5	M^+ - CO	400	5.
			350 - CH_3	335	7.9	29A$^+$	324	100
	234	27.2	$M^+ - CO_2$	324	1.7	324 - CH_3	309	8.
			350 - tert. Bu	293	4.3	324 - tert. Bu	267	10.
234 - CH_3 oder 234 - NH	219	100		218	18.5		118	7.
	203	4.0		137	10.0		105	6
219 - CO	191	31.5						
203 - CO	175	6.6	tert. Butyl$^+$	57	22.2	Phenyl-O$^+$	93	22.
tert. Butyl$^+$	57	25.8				Phenyl-N$^+$	91	22.
						Phenyl$^+$	77	15
						tert. Butyl$^+$	57	26

Tabelle 41 1H-NMR-Daten der Verbindung 31
Meßfrequenz 90 MHz
Lösungsmittel d-Chloroform/TMS

δ (ppm)	Multiziplität	Zuordnung
1.44	Singulett	tert. Butyl
3.39	Singulett	CH_3
4.34	Singulett	CH_2
5.18	Singulett	OH
7.14	Singulett	CH-arom.

Tabelle 42 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 31
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	250	31.8
$M^+ - CH_3$	235	100
$M^+ - OCH_3$	219	23.2
235 - CO	207	10.9
	203	7.3
	193	13.2
tert. $Butyl^+$	57	17.9

3.4.3 Verhalten als Radikal

29A ergibt in Toluol mit Bleidioxid kein meßbares ESR-Signal. Die farblose Lösung wird bei Zugabe des Oxidationsmittels sofort gelb. Die Gelbfärbung vertieft sich mit der Zeit. Zu keinem Zeitpunkt kann ein ESR-Signal beobachtet werden.
Löst man 29A in Ethanol und gibt KOH hinzu, kann dagegen ein sehr stabiles Radikal (Abb. 11) beobachtet werden. Die Kopplungen betragen 0.122 und 0.0055 mT. Die große Kopplung bildet eine Triplett-Aufspaltung; der g-Faktor beträgt 2.0045.
Diese Daten müssen dem 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-benzosemichinon zugeordnet werden. Holton 109) bestätigt die große Kopplung mit einem von ihm gemessenen Wert von 0.121 mT. Die Kopplung mit den Protonen

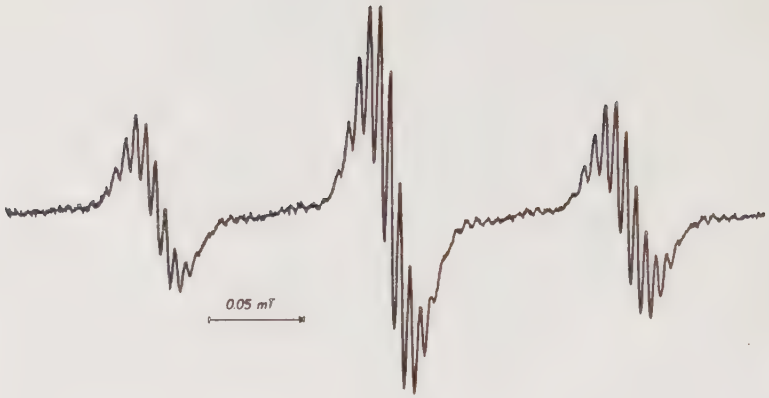


Abb. 11 ESR-Spektrum des aus 29A in Ethanol/KOH entstandenen 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-benzosemichinons; Raumtemperatur

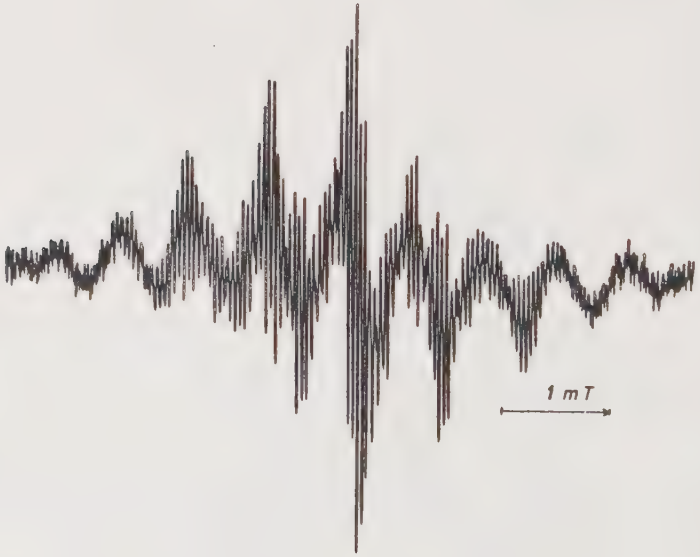
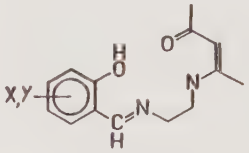


Abb. 12 ESR-Spektrum von 30A in Benzol Oxidationsmittel Bleidioxid; Raumtemperatur

der tert. Butyl-Gruppen und der g-Faktor werden von 109) nicht referiert.
Zur Gesamtabsicherung wurde ein Spektrum von 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-benzosemichinon in Ethanol aufgenommen, welches die o. a. Werte bestätigt.
Nach diesen Beobachtungen wurde auf den Versuch verzichtet, von 29B ein ESR-Spektrum zu erhalten.
30A läßt sich dagegen vermutlich unzersetzt in Benzol mit Bleidioxid zum Phenoxyl oxidieren.
Durch ESR wird ein Vielliniensprektrum mit einer Gesamtbreite von 5.3 mT erhalten, das aufgrund seiner verhältnismäßig geringen Intensität keinen Zugriff mittels ENDOR erlaubt.
Die kleinste Kopplung beträgt 0.044 mT und könnte damit der Kopplung zu den tert.-Butylgruppen entsprechen. Wegen seiner Komplexität sowie des fehlenden Zugriffs per ENDOR entzieht sich das in Abb. 12 gezeigte Spektrum der vollständigen Analyse.
Der g-Faktor beträgt 2.0035.
Die in Kapitel 3.4.1 erwähnten ESR-Untersuchungen von Pokhodenko 105) geben keinen Anhaltspunkt für die Interpretation des Spektrums. Untersuchungen an dem nicht komplexierten freien Liganden 30A werden nicht beschrieben. Von den Pd- und Ni-Komplexen werden, da die ESR-Spektren nahezu keine Auflösung zeigen, lediglich die g-Faktoren angegeben.
31 wurde bereits von Scheffler 110) vermessen. Da die Verbindung lediglich als Nebenprodukt der Synthese anfällt und das Radikal-Verhalten nicht im Kontext zur Zielsetzung dieser Arbeit steht, wurde auf eigene Messungen verzichtet, zumal von Roginskii 111) vergleichbare Daten in einem anderen Lösungsmittel erhalten wurden.
Die Daten von 31 in 110) sind: 0.176 (3,5) und 1.23 (CH_2) mT in Toluol mit Bleidioxid.

3.5 Sonstige Ligandensysteme

Durch Kupplung eines polyfunktionellen Amins an aromatische Aldehyde gelang Kwiatkowski 112) die Synthese vierzähniger Liganden des Typs

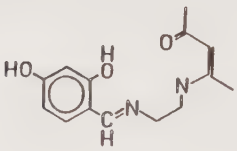


für Metallkomplexe mit Ni, Pd und Cu. Es galt nun zu klären, ob

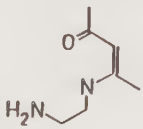
a) Liganden dieses Typs auch stabile Zn-, Pb- und Cd-Komplexe bilden und
b) es möglich ist, den Aromatenteil so zu variieren, daß das Molekül ein stabiles Radikal bilden kann.

3.5.1 Synthese

Insbesondere zur Klärung des unter b) angefragten Sachverhalts wurde 32 analog zu den Verbindungen von Kwiatkowski dargestellt. Nachdem 32A aus Acetylaceton



32



32A

und Ethylendiamin in absolutem Ethanol dargestellt 112) wurde, erfolgt die Kondensation zur Schiffschen Base mit 2,4-Dihydroxybenzaldehyd in Chloroform.
Parallel hierzu erfolgten Synthese und Untersuchungen an der Schiffschen Base aus 2,5-Dihydroxybenzaldehyd 11).

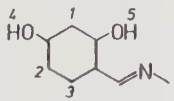
3.5.2 Spektroskopische Charakterisierung

Bei 32 besteht im Aliphatenteil der Verbindung die Möglichkeit einer Keto-Enol-Tautomerie. Das - schlecht aufgelöste - Infrarotspektrum legt zunächst die Vermutung nahe, daß das Gleichgewicht bei der Enolform liegt: die für das Keto-Tautomere zu erwartende Carbonylvalenzschwingungsbande ist im Spektrum weit zu kleineren Wellenzahlen verschoben (1628 cm^{-1}). Ansonsten sind im IR-Spektrum noch 2 breite Banden bei 3420 cm^{-1} und 2920 cm^{-1} erkennbar, die den OH- bzw. NH-

Valenzschwingungen und den aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet werden.
Im Protonenresonanzspektrum (Tabelle 43) sind sowohl in DMSO als auch in Pyridin deutlich jeweils 2 Methylgruppen (Integration der Signale) erkennbar. Dies muß als Überwiegen der Keto-Form interpretiert werden. Das 13C-NMR-Spektrum schließlich zeigt mit 195.2 ppm ein Signal, das wohl kaum einem Enol entspricht, sondern einem Keton zugeordnet werden muß. Die in d-Chloroform bei 20.115 MHz ermittelten δ-Werte (ppm) sind:
195.2 166.5 164.2 164.1 162.1 133.4 111.5 107.7
103.1 96.0 58.4 43.8 28.2 19.2
Diese Beobachtung legen den Schluß nahe, daß 32 in Lösung (NMR) überwiegend als Keton, fest (IR in KBr) dagegen überwiegend als Enol vorliegt. Ein zur Überprüfung dieser These angefertigtes Infrarotspektrum in Chloroform bestätigte die Annahme allerdings nicht, da im fraglichen Bereich die Lagen der Absorptionsbanden identisch sind mit denen der Messung in KBr.
Das Massenspektrum in Tabelle 44 komplettiert die Sicherung der Struktur von 32.

Tabelle 43 1H-NMR-Daten der Verbindung 32
Meßfrequenz 90 MHz

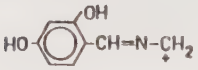
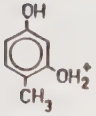
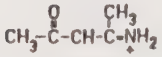
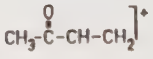
δ (ppm) d_5-Pyridin	d_6-DMSO	Multiziplität	Koppl. (Hz)	Zuordnung
1.81	1.83	Singulett		CH_3
2.02	1.90	Singulett		CH_3
3.32-3.52		Multiplett		$2CH_2$
	3.42-3.78	Multiplett		$2CH_2$ + NH
4.98	4.92	Singulett		CH-ol.
5.77		Singulett		NH, OH
	6.19	Dublett	2.2	1
	6.29	Dublett/Dublett	8.3/2.2	2
	7.19	Dublett	8.3	3
6.68-7.33		Multiplett		CH-ar.
8.29	8.36	Singulett		CHN
	10.69	Singulett(breit)		OH 4
	11.18	Singulett(sehr breit)		OH 5
11.22		Singulett(breit)		OH



3.5.3 Verhalten als Radikal

32 ergab - wohl als Folge fehlender sterischer Hinderung - kein stabiles Radikal. Für weitere Versuche in dieser Richtung sollte deshalb an tert. Butylsubstitutierte Aromaten gedacht werden.
Auf Versuche zur Klärung des komplexchemischen Verhaltens wurde vorläufig verzichtet.

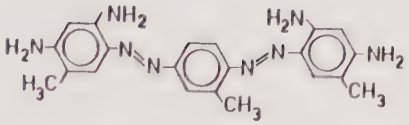
Tabelle 44 Elektronenstoßinduziertes Massenspektrum der Verbindung 32
direkter Einlaß; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV

Fragment	m/e	Relative Intensität (%)
M^+	262	2.0
	150	3.3
32A	142	7.9
	125	100
$M^+ - 150$	112	98.0
	100	30.5
100 - 2H	98	87.4
Phenyl-O^+	94	12.6
	82	33.1
	70	26.5

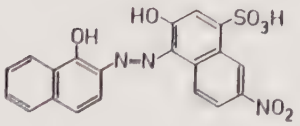
3.5.4 Versuche an käuflichen Ligandensystemen

Neben den gezielten Synthesen von möglichst geeigneten Ligandensystemen für die angestrebten Anwendungen erfolgten auch einige Tests mit käuflichen Substanzen. Dabei mußte vor allem das Kriterium der Radikalstabilität in den Hintergrund treten, da die Verbindungen in der Regel zum UV-spektroskopischen Nachweis von Metallen konzipiert wurden. Es wurden untersucht

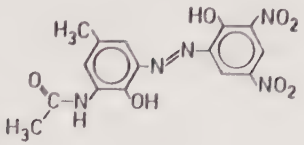
Bismarck-
Braun R*



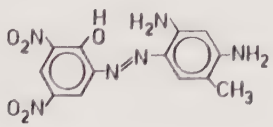
Eriochrom-
schwarz T*



Mordant
Braun 24*



Mordant
Braun 4*



Aus Eriochromschwarz T sollte versucht werden, durch Verseifung der Sulfonsäurefunktion und anschließende Oxidation ein Phenoxyl zu erhalten. Bismarck-Braun R, Mordant Braun 24 und Mordant Braun 4 sollten Aminyle 9) ergeben, ggf. nach Umsetzung zum sekundären Diarylamin.
Keine dieser Verbindungen konnte jedoch in ein hinreichend stabiles, definiertes Radikal überführt werden.

---

* Aldrich Chemical Company Inc.

Bei den vorgenommenen Untersuchungen zur Erzeugung von Radikalen aus den synthetisierten Verbindungen mit und ohne Zusatz von Metallkationen konnten eine Reihe von Nebenreaktionen nachgewiesen werden. Damit potentielle Liganden das gewünschte Radikalverhalten zeigen, sind somit Faktoren zu berücksichtigen, die nachfolgend im einzelnen Gegenstand dieser Diskussion sind.

Die bei 5 sowie 20 - 23 beobachteten reduktiven Spaltungen der Azo-Brücke stellen eine für die gesamte Verbindungsklasse bestehende grundsätzliche Nebenreaktion dar.

Azoverbindungen können - soweit nicht einfachere Synthesen offenstehen - Ausgangsverbindungen für die präparative Darstellung von primären Aminen sein. (Eine Übersicht über die Vielzahl zur Verfügung stehender Reduktionsmittel und deren Anwendung bietet ein Übersichtsartikel von Newbold 113)).

Somit erscheint es erforderlich, einen Überblick über die involvierten Redoxpotentiale zu gewinnen.

Das Redoxpotential des Azo/Amino-Redoxpaares kann genausowenig generell angegeben werden wie dasjenige der Redoxpaare Chinon/Semichinon/Hydrochinon, da in jedem Fall die Größe des Potentials ein Substanzcharakteristikum (zusätzlich abhängig vom Lösungsmittel etc.) ist.

Zur Abschätzung der zur Diskussion stehenden Größenverhältnisse können die folgenden Angaben dienen. Polarographische Messungen 114) ergaben die Halbstufenpotentiale (entsprechen näherungsweise den Standardpotentialen) in Volt:

1,4-Benzochinon	E_1 -0.51	E_2 -1.14
1,4-Naphthochinon	E_1 -0.71	E_2 -1.25
9,10-Anthrachinon	E_1 -0.94	E_2 -1.45

Die Werte beziehen sich auf Messungen in Acetonitril bei 25°C gegen eine n-Kalomel-Elektrode. E_1 gibt den Wert für Chinon/Semichinon und E_2 denjenigen für Hydrochinon/Semichinon an.

Für Azobenzol lauten die Werte (Volt) je nach Lösungsmittel:

E_1 -1.36	E_2 -2.03	115)
E_1 -1.405	E_2 -1.755	116)

Dabei liegen den Angaben folgende Reduktionen als Reaktionen zugrunde:

$$Q + 2e \longrightarrow Q^{2-} \quad (H_2Q)$$
$$1/2\ \text{Azo} + 2e \longrightarrow \text{Amin}$$

Der Vergleich der Daten ergibt, daß die Radikalerzeugung gegenüber der Reduktion der Azo-Funktion in aller Regel (Substituenteneinflüsse(!)) bevorzugt er-

folgen sollte. Die Tatsache, daß die beobachteten Reduktionen am Naphthalin-System 5 sowie an den Anthrachinonen 20 - 23 stattgefunden haben, stimmt jedenfalls überein mit der Tendenz der oben angeführten Daten.

Die Stabilität gegenüber Reduktionen nimmt vom Benzochinon über das Naphthochinon zum Anthrachinon zu und damit wächst die Gefahr, daß die Azo-Funktion zum Ziel reduktiver Angriffe wird.

Für das verwendete Reduktionsmittel Glucose in alkalischem Ethanol kann kein definiertes Redoxpotential angegeben werden, da Glucose kein einheitliches Oxidationsprodukt gibt 117). Zudem ist die Produktpalette und damit das zu erwartende 'mittlere' Redoxpotential stark abhängig vom pH-Wert der Lösung.

Auch wenn die oben angeführten Zahlenwerte ohne jede Einbeziehung von Substituenteneffekten oder Lösungsmitteleffekten zur Diskussion stehen, sollte doch - auch aus den experimentellen Resultaten - bei weiteren Versuchen mit Naphthalin- und Anthracen-Azo-Systemen eher an Aroxyle als Spinträger gedacht werden, da die Oxidationsstabilität der Azo-Gruppe deutlich größer ist als deren Stabilität gegen Reduktion.

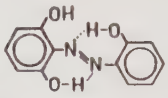
Für Grenzfälle kann zudem ein Reduktionsmittel mit besser definiertem Potential eingesetzt werden.

Semichinone sind also im Falle der Azoverbindungen bei der verwendeten reduktiven Verfahrensweise mit dem Risiko des Angriffs auf die Azofunktion behaftet. Es sind jedoch auch eine Reihe von Azoverbindungen (1, 4A, 4, 5, 8A, 16) dargestellt worden, die Aroxyle ergeben sollten.

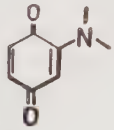
Mit Ausnahme von 1 tritt jedoch der Effekt auf, daß diese Verbindungen gegen Oxidation stabiler sind als erwartet. Ein Tautomerieeffekt als wesentliche Ursache scheidet aus, da 4A, 4 und 8A als Benzol-Derivate lediglich geringe Anteile des Hydrazo-Tautomeren aufweisen 74b). Größere Bedeutung kommt wahrscheinlich der Wasserstoffbrücke zwischen Azo- und o-Hydroxygruppe zu, die in ihrer hohen Stabilität die Funktion einer 'Schutzgruppe' übernimmt. Da die vorgegebenen Bedingungen der Radikal- und Komplexbildung 5,6) zudem verhältnismäßig schonende Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) angeben, läßt sich - auch bei Zusatz von Metallionen - die Wasserstoffbrücke nicht aufbrechen. Eine wesentliche Erhöhung der Temperatur als Abhilfe erscheint problematisch, da insbesondere tert.-Butyl substituierte Verbindungen (8A) eine gewisse Tendenz zu thermischen Zersetzungen zeigen.

Die Tatsache, daß 1 eine Ausnahme darstellt, läßt sich sehr gut mit der angenommenen Ursache in der Wasserstoffbrückenbildung in Einklang bringen. Bei dieser Verbindung können 3 Hydroxygruppen nur 2 Wasser-

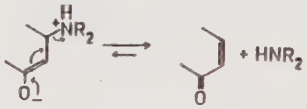
stoffbrücken ausbilden, so daß eine Hydroxygruppe ungeschützt oxidiert werden kann:



Allerdings konnte im Falle von 1 keine Wechselwirkung mit den zugesetzten Metallkationen aufgefunden werden. Die bei 24 beobachtete Reaktion entspricht der Desaminierung von Mannich Basen, deren Grundgerüst in 24 enthalten ist:



Die so als β-Amino-Keton formulierte Verbindung dürfte die Aminogruppe über einen E1cB-Mechanismus 118) abspalten:



Eine allgemeine Darstellung der Desaminierungsreaktionen von Mannich-Basen bietet der Übersichtsartikel von Tramontini 119).
Daß diese für 24 beobachtete Desaminierung keine zwangsläufige Reaktion für alle Systeme mit diesem Grundkörper ist, ergibt sich aus den Untersuchungen von 26 sowie den in der Literatur referierten Messungen analoger Verbindungen (N-Alkylaminonaphthochinone) 98).
Hinweise auf die Reaktivität solcher Verbindungen bezüglich der Desaminierung in Abhängigkeit von Substituenteneffekten werden in der Literatur nicht referiert und für eigene Abschätzungen reicht das vorhandene Datenmaterial nicht aus.
Aufgrund der aufgetretenen synthetischen Schwierigkeiten war es für die Verbindungsklassen der Hydrazine sowie der Formazane nicht möglich, die als potentielle dreizähnige Liganden geeigneten Derivate im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit herzustellen. Für weitere Überlegungen muß daher das Radikalverhalten der jeweiligen Grundkörper 27 und 30A als Basis genommen werden.
Dabei muß für die Hydrazine die - im vorliegenden Fall nicht eingetretene - reduktive Spaltung der N-N-Brücke

zu den Aminen als mögliche Nebenreaktion berücksichtigt werden.
Für die Formazane gilt, daß keine Überlegungen prinzipieller Art dagegen sprechen, eine Radikalkonzentration für die entsprechenden Derivate zu erzielen, die den Einsatz von ENDOR möglich macht. Dies ist Voraussetzung zur erfolgreichen Interpretation dieser Spektren.
Zur Abgrenzung der Diskussion soll nochmals auf die eingangs in Kapitel 1 ausgesprochene Charakterisierung des Zieles dieser Arbeit als eines ´screenings´ möglicher Ligandensysteme hingewiesen werden. Das heißt, im Rahmen der in Kapitel 2 abgesteckten Verbindungsvarianten sollten möglichst viele systematisch variierte Verbindungen auf ihre Tauglichkeit hin überprüft werden.
Folglich wurde bei den als prinzipiell tauglich erkannten Verbindungen auf weiterführende Detailinformation verzichtet. Diese von Stegmann und Mitarbeitern 5,6) für die Azomethine exemplarisch ermittelten Kenngrößen wie Nachweisgrenzen, Signalintensität als Funktion von Liganden- und Metallion-Konzentrationen sowie Komplexbildungsenthalpie wurden im Zuge der vorliegenden Untersuchungen nicht ermittelt.
Die in den angegebenen Arbeiten 5,6) ebenfalls gefundene Metall-Kopplung läßt sich bei den hier untersuchten Systemen nicht nachweisen. Ursache dafür ist der Umstand, daß im Gegensatz zu den Azomethin-Systemen, deren ESR-Spektren aus nur jeweils 2 Linien bestehen, die hier gemessenen Spektren aus komplexeren Strukturen bestehen, die sich über circa 0.5 - 1.3 mT erstrecken. Da die koppelnden Isotope in geringen Anteilen (^{67}Zn 4.11 %; ^{111}Cd 12.75 %; ^{113}Cd 12.26 %; ^{207}Pb 22.62 %) entsprechend der natürlichen Isotopenverteilung vorhanden sind, ist die Analyse der Isotopen-Satelliten angewiesen auf intensive Signale und gute Auflösung, d. h. Trennung von den übrigen Signalen. Für den Fall des Dubletts bei Azomethinen sind beide Bedingungen erfüllt. Die oben angesprochene große Linienzahl macht eine sehr große Radikalkonzentration erforderlich zur Erkennung der Metallkopplung. Dieses gegenüber den untersuchten Azomethinen 5,6) erheblich verschärfte Kriterium konnte in den untersuchten Systemen nicht erfüllt werden.
Zusammenfassend kann aus den positiven wie den negativen Resultaten geschlossen werden, daß - ausgehend von den Redoxpotentialen - Azoverbindungen entweder als Aroxyle oder mit Benzosemichinonen als Spinträgersystemen die besten Resultate erwarten lassen. Was Aroxyle betrifft, so muß gefordert werden, daß eine Hydroxygruppe zur Verfügung steht, die keine Wasserstoffbrücke zur Azofunktion ausbildet.

Aminoverbindungen wiederum ergeben mit Naphthosemichinonen (möglicherweise auch mit Anthrasemichinonen) gute Ausssichten auf positive Eigenschaften von Radikalsystem und Komplexbildner.
Hydrazine sind nicht in dem Umfange getestet worden, daß eine definitive Aussage gerechtfertigt erscheint. Es muß jedoch vermutet werden, daß reduktive Angriffe auf die Hydrazino-Funktion in Analogie zu den Azoverbindungen auftreten und daher Aroxyle - unter den gleichen Voraussetzungen wie oben - bessere Erfolgsaussichten bieten.
Für die Formazane gilt die oben getroffene Aussage.

Zusammenfassung

Ausgehend von den Untersuchungen von Stegmann und Mitarbeitern 5,6) über ESR-Nachweise von Zn, Cd und Pb mittels Azomethin-Semichinon-Metall-Komplexen wurde versucht, die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf verschiedene N-funktionelle Liganden zu testen.
Unter dem Aspekt der Variation der Radikalträger-Gruppierung sowie der Chelatkomponente wurde eine breite Palette von Azoverbindungen synthetisiert. Neben Systemen, die zu Semichinonen reduziert oder oxidiert werden sollten, wurden auch Verbindungen hergestellt, die auf oxidativem Wege stabile Aroxyle ergeben sollten. Durch Einbeziehung in verschiedenartige aromatische Grundkörper - Phenyle, Naphthyle, Anthranyle - wurden die spintragenden Gruppierungen weiter variiert.
Anhand umfassender Untersuchungen spektroskopischer Art konnte nachgewiesen werden, daß unter den gewählten Bedingungen die synthetisierten Azoverbindungen 4A, 4, 5, 8A und 16 keine Aroxyle ergeben wegen der Blockierung der dafür erforderlichen Hydroxygruppe durch Wasserstoffbrückenbildung zur Azo-Funktion.
1 ergab ein stabiles Radikal, da 3 Hydroxygruppen nur zwei Wasserstoffbrücken ausbilden können und somit eine Hydroxygruppe zur ungehinderten Oxidation verbleibt.
Abgeleitet wird daraus die Forderung, daß geeignete Aroxyl-Azo-Liganden mindestens eine Hydroxygruppe aufweisen müssen, die nicht in ein H-Brücken-System einbezogen ist.
Versuche, aus den derivatisierten Azochinonen 8B und 20 - 23 reduktiv die Semichinone zu erhalten, führten teilweise zum Abbau der Azo-Funktion. In Einklang mit elektrochemischen Überlegungen bleibt das p-Benzochinon 8B erhalten, während die 9,10-Anthrachinone den reduktiven Abbau der Azo- zur Aminogruppe erfahren.
Es konnte nachgewiesen werden, daß Substituenteneffekte das Redoxpotential von 2,3-Dihydroxy-naphthalin

nicht so erheblich verändern können, daß die Oxidation von 18 und 19 zu den entsprechenden o-Semichinonen möglich wird.
Als Stickstoff-Varianten der Azo-Gruppierung wurden Amine, ein Hydrazin, ein Formazan und ein Aryl/Alkyl-Azomethin dargestellt.
Die Amine zeigten zum Teil das erwünschte Verhalten (26), andere (24) ergaben durch Desaminierungs-Reaktionen Radikalgemische. Bei 26 konnte durch ENDOR-Messungen bestätigt werden, daß eine Wechselwirkung mit Metallkationen vorliegt.
Als Hydrazine und Formazane wurden lediglich die radikalbildenden Grundkörper 27 und 30A dargestellt. Für den Fall des Hydrazins ist dies ein p-Naphthochinon, im Falle des Formazans eine sterisch gehindertes Phenol. Deren Eigenschaften als Radikale können als geeignet beurteilt werden. Damit konnten die Rahmenbedingungen für weitere Arbeiten gesteckt werden. Auf die Wechselwirkung mit Metallionen hin wurde wegen der jeweils fehlenden dritten Kontaktstelle zum Metall nicht untersucht.
Das dargestellte Azomethin 32 ergab vermutlich wegen der fehlenden sterischen Hinderung kein nachweisbares Radikal.
Insgesamt konnten im Rahmen des ´screenings´ der vorwiegend erstmalig synthetisierten N-funktionellen Liganden eine Reihe von Rahmenbedingungen fixiert werden, die bei weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet beachtet werden müssen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Aufnahme der Spektren

Massenspektren*
MAT-711 A der Firma Varian
FD-Spektren mit Quellentemperatur 50°C

IR**
Perkin-Elmer IR Spektrophotometer 221
Beckmann IR Spektrophotometer 8

NMR***
Bruker HFX 90
Bruker WP 80
Bruker WH 90
Bruker WM 400****

ESR*****
Varian E 12
Datensystem Bruker ER 140

ENDOR*****
Bruker ER 810
300 W und 500 W Verstärker, angeschlossen an das Varian E-Line Century Series EPR-Spektrometer
Datensystem Bruker ER 140

6.1.2 Elementaranalysen

Die CHN-Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Tübingen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 45 zusammengefaßt.

---

* Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich den Herren Bartholomä und Müller.

** Für die Aufnahme der IR-Spektren danke ich Frl. Förstel und Frau Lücke.

*** Für die Einweisung an den NMR-Geräten und viele nützliche Tips danke ich Herrn Dr. K. Albert und Herrn Maier, wobei Herr Maier auch einige der referierten Spektren aufgenommen hat.

**** Für die Aufnahme der 400 MHz-Spektren danke ich Frau Nguyen.

***** Für die Aufnahme der ENDOR-Spektren, die Spektren-Simulationen und viele nützliche Tips bei den ESR-Aufnahmen danke ich Herrn Schuler.

Für die Durchführung der Analysen danke ich Herrn Wurmstich.
Die ermittelten Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie sind in der Tabelle 45 zusammengefaßt und bei der Darstellung der Verbindungen nur angegeben, wenn abweichend von evtl. vorhandenen Literaturdaten.

6.1.3 Zur Durchführung der ESR- und ENDOR-Messungen

Alle ESR-Untersuchungen wurden unter Reinststickstoff 99,996 % durchgeführt. Dazu wurde die jeweilige Substanz im Lösungsmittel im Meßröhrchen vorgelegt und mittels einer Kapillare wurde dann Stickstoff durch die Lösung geleitet zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff. Danach wurde das erforderliche Oxidations- oder Reduktionsmittel zugegeben und das Meßröhrchen zugeschmolzen.
Die g-Faktoren wurden durch Relativmessungen unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1,1-dimethylethoxy)-phenoxyl mit g = 2.004627 als Standard ermittelt.
Die Vorbereitung der ENDOR-Proben erfolgt in gleicher Weise wie die der ESR-Proben.

6.2 Darstellung der Verbindungen

6.2.1 Azoverbindungen sowie deren Vorstufen

6.2.1.1 4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydroxy-benzol 2 14)

44 g (0.4 Mol) Resorcin werden in 80 ml tert. Butanol bei 60°C gelöst. Unter Rühren werden dazu langsam 2 ml konzentrierte Schwefelsäure zugetropft. Eine Stunde wird bei 60°C weitergerührt. Dann wird ca 12 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wird fest. Unter starkem Rühren und ggf. Zerdrücken der Masse in 4 l Wasser suspendieren. Absaugen und sorgfältig (mehrere Tage) trocknen.
Der Schmelzpunkt dieses Rohprodukts beträgt 95 - 97°C. Die Substanz wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt nun 77 g (86 % d. Th.).
Fp. 120 - 1°C; 14) Fp. 121 - 3°C.

6.2.1.2 4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-dihydroxy-2'-hydroxy-azobenzol 1 23)

1.7 g (0.016 Mol) o-Aminophenol und 1.25 g (0.018 Mol) $NaNO_2$ werden in 40 ml 5 % wässr. NaOH vorgelegt. Unter Eiskühlung wird sehr langsam konz. Salzsäure zugetropft bis zur deutlich sauren Reaktion und einer positiven Jod/Stärke-Reaktion.
Ohne zu filtrieren wird die Diazoniumlösung langsam zu

einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Lösung aus 3.4 g (0.015 Mol) 2, 30 ml 2n wässr. NaOH und 20 ml Ethanol gegossen. Die Gesamtlösung ist alkalisch. Die Lösung wird 2 Stunden gerührt. Mit NaCl wird ausgesalzen und anschließend abfiltriert. Die Substanz wird unter Zurücklassung von überschüssigem NaCl in Ethanol aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Die nach dem Aussalzen noch ölig angefallene Substanz ist nun fest.
Die Verbindung wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1.1 g (20.1 % d. Th.); 23) 48.7 %.

6.2.1.3 2-Azophenyl-5-dimethylamino-phenol 4A 29)

9.3 g (0.1 Mol) Anilin werden in 30 ml konzentrierter Salzsäure und 15 g Eis vorgelegt. Unter Eiskühlung werden langsam 7 g (0.102 Mol) $NaNO_2$ in 15 ml Wasser zugetropft. Nach 5 Minuten wird auf 100 ml verdünnt.
13 g (0.095 Mol) 3-Dimethylamino-phenol werden in 200 ml 10 % Salzsäure und 10 g Natriumacetat vorgelegt. Die Diazoniumsalzlösung wird unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach einer halben Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird Natriumhydroxid zugegeben bis zur etwa neutralen Reaktion. Die Substanz fällt ölig an.
Nach weiteren 3 Stunden Rühren wird in Aceton aufgenommen, über K_2CO_3 getrocknet, das Aceton abgezogen und aus Ethanol umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 8.5 g (37.1 %).

6.2.1.4 2,4-Bis(azophenyl)-5-dimethylamino-phenol 4 28)

1.4 g (0.015 Mol) Anilin werden in 5 ml konzentrierter Salzsäure und 3 g Eis vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 1.05 g (0.0152 Mol) $NaNO_2$ in 3 ml Wasser zugetropft. Nach 5 Minuten wird auf 20 ml verdünnt.
3 g (0.013 Mol) 4A werden in 10 ml 10 % KOH und 150 ml Ethanol vorgelegt. Die Diazoniumsalzlösung wird bei 0° C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann wird 4 durch Zugabe von Eisessig ausgefällt.
Nach Trocknung wird das aus 6 Komponenten (TLC) bestehende Reaktionsgemisch mittels 'flash'-Chromatographie 120) auf Kieselgel mit Chloroform getrennt. Die erste eluierte Fraktion besteht im wesentlichen aus 4. Anschließend wird aus Petrolether 60/90 umkristallisiert.
Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

6.2.1.5 1,3-Dihydroxy-4-(2-hydroxy-azophenyl)-naphthalin 5

1.4 g (0.013 Mol) o-Aminophenol werden in 10 ml Eises-

sig vorgelegt. 0.9 g (0.013 Mol) $NaNO_2$ werden unter Eiskühlung in kleinen Portionen zugegeben. 10 Minuten rühren lassen unter Kühlung.
2 g (0.0125 Mol) Naphthoresorcin werden in 10 ml Eisessig vorgelegt. Unter Eiskühlung wird die Diazoniumsalzlösung langsam zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren wird mit Wasser ausgefällt und abfiltriert.
Die Substanz kann aus Chloroform oder Acetonitril umkristallisiert werden.
Die Ausbeute beträgt 1.6 g (45.7 % d. Th.).

6.2.1.6 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-monobenzoat 7A 23,36)
2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-dibenzoat 7B

44,4 g (0.2 Mol) 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dihydroxy-benzol werden in 400 ml Pyridin gelöst. 23.9 ml (0.2 Mol) Benzoylchlorid werden unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde langsam zugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wird 5 Stunden weiter gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 750 ml Eiswasser gegossen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt das Produktgemisch als zähe, gelbliche Masse an. Diese wird in Chloroform aufgenommen und mit Bicarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wird getrocknet und abgezogen.
Das Produktgemisch wird aus Ethanol umkristallisiert. Die erste Fraktion besteht im wesentlichen aus 7B.
Nach weiterem Umkristallisieren aus Cyclohexan liegt dieses rein vor. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.
Die restlichen aus Ethanol erhaltenen Fraktionen (ein Rest von etwa 20 ml, in dem sich erhebliche Anteile des Chinons befinden, wird verworfen) werden aus Cyclohexan umkristallisiert. Dabei werden ca 30 ml, in denen sich erhebliche Anteile Dibenzoat befinden, verworfen. Eine weitere Umkristallisierung aus Ligroin führt schließlich zu 7A.
Die Ausbeute beträgt 26.4 g (40.6 % d. Th.); 23,36) 49.5 %.

6.2.1.7 2-Azophenyl-3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-p-hydrochinon-monobenzoat 8A

1.8 g (0.02 Mol) Anilin werden in 6 ml konzentrierter Salzsäure und 3 g Eis vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 1.4 g (0.02 Mol) $NaNO_2$ in 3 ml Wasser langsam zugetropft.
6.5 g (0.02 Mol) 7A werden in 50 ml Pyridin gelöst. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wird die Diazoniumsalzlösung bei etwa -5°C langsam zugetropft. Eine Stunde wird unter Kühlung gerührt, zwei weitere Stunden unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur. Die Lösung

wird mit halbkonzentrierter Salzsäure unter interner Eiskühlung angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung können in der Lösung 6 Verbindungen nachgewiesen werden (TLC).
Zur Vorreinigung wird 'flash'-Chromatographie 120) mit Kieselgel und Chloroform als Eluierungsmittel angewendet. Die erste Fraktion enthält 8A. Anschließend wird aus Methanol/Ether/Chloroform umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 1.8 g (20.9 % d. Th.).

6.2.1.8 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-carboxyethyl-phenol 9

11.1 g (0.05 Mol) 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dihydroxy-benzol werden mit 7 ml Triethylamin in 30 ml Aceton vorgelegt. 5.2 ml (0.054 Mol) Chlorameisensäureethylester in 30 ml Aceton werden bei Raumtemperatur zugetropft. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben als Rohprodukt 14.3 g eines gelben, zähflüssigen Öls.
Durch Lösen in wenig Cyclohexan/Aceton können Reste von Triethylammoniumchlorid entfernt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die Substanz aus Methylenchlorid umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 12.2 g (77.7 % d. Th.).

6.2.1.9 2-Amino-4-sulfonyl-phenol 11 47)

10.9 g (0.1 Mol) o-Aminophenol werden langsam unter Eiskühlung in 100 ml konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach 2 Stunden wird die Lösung vorsichtig auf 300 ml Eiswasser gegossen. Die Substanz wird abfiltriert und getrocknet. Beim Trocknen ist darauf zu achten, daß dies ohne thermische Belastung erfolgt, da sonst eine Verfärbung der grauen Substanz eintritt, was auf Zersetzung hindeutet. Auf eine weitere Reinigung zur Analysenreinheit wurde verzichtet.
Die Ausbeute an Rohsubstanz beträgt 14 g (74.1 % d. Th.).

6.2.1.10 Solochrome Violett RS 10

3.8 g (0.02 Mol) 11 werden in 20 ml konzentrierter Schwefelsäure und 50 ml Wasser vorgelegt. Unter Eiskühlung werden langsam 1.4 g (0.02 Mol) $NaNO_2$ in 15 ml Wasser zugetropft. Nach 10 Minuten wird die Lösung filtriert.
2.9 g (0.013 Mol) 2-Hydroxynaphthalin werden in 150 ml 10 % NaOH vorgelegt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wird die Diazoniumsalzlösung zugetropft. Nach Zutropfen von ca 2/3 des Diazoniumsalzes wird nochmals

150 ml 10 % NaOH zugefügt. Danach wird der Rest der Diazoniumsalzlösung unter Beibehaltung der Kühlung zugetropft. Eine halbe Stunde wird unter Kühlung weitergerührt, eine weitere Stunde unter Erwärmung auf Raumtemperatur.
Das Reaktionsgemisch wird mit Ether, Aceton und Methanol zur Entfernung organischer Nebenprodukte extrahiert (nachdem die wässrige Lösung neutralisiert und das Wasser abgezogen wurde). Auf die nicht unproblematische Trennung von den angefallenen anorganischen Salzen wurde verzichtet, da ihre Anwesenheit die nachfolgende Umsetzung nicht stören sollte.
Aus diesem Grunde konnte weder eine Bestimmung der Ausbeute noch eine Messung des Schmelzpunkts erfolgen. Auch die elementaranalytische Untersuchung entfällt deshalb.

6.2.1.11 2-Amino-p-naphthochinon 12 49)

50 g (0.316 Mol) p-Naphthochinon werden bei 40°C in 400 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung werden 34 g (0.523 Mol) Natriumazid in 80 ml Wasser getropft. Dann wird 3 Stunden bei 40°C gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute dieses Rohprodukts beträgt 54 g.
Das Rohprodukt wird umkristallisiert aus Ethanol unter Zugabe von pulverisierter Aktivkohle (die Aktivkohle wird aus der heißen ethanolischen Lösung abfiltriert). Die Ausbeute beträgt 35.4 g (64.75 % d. Th.); 49) für die ungereinigte Verbindung 87 %.
Der gemessene Schmelzpunkt liegt bei 200 - 203° C; Literatur 49) 204-5°C.

6.2.1.12 1,4-Bis(carboxyethyl)-naphthalin 14A
1,4-Bis(carboxyphenyl)-naphthalin 14B

4.8 g (0.03 Mol) 1,4-Dihydroxynaphthalin werden mit 4.2 ml N_2-gesättigtem Triethylamin in 150 ml Aceton (N_2-gesättigt; über K_2CO_3 getrocknet) vorgelegt. Bei 40 - 50°C werden 3 ml (0.031 Mol) Chlorameisensäureethylester in 25 ml Aceton (s. o.) langsam zugetropft. Bei 40°C wird noch weitere 2 Stunden gerührt.
Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und mit reichlich Ether ausgewaschen. Die Ether/Aceton-Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt bis eine Geruchsprobe die Abwesenheit von Triethylamin bestätigt. Nach Trocknen und Abziehen der Lösungsmittel bleibt ein etwas braun eingefärbtes Rohprodukt. Dieses sollte sich in Toluol vollständig lösen, ein Rückstand deutet auf noch vorhandenes Triethylammoniumchlorid hin, das sich aber mit Toluol einfach abtrennen läßt.

Das Rohprodukt wird aus iso-Propanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 4.2 g (47 % d. Th. bzgl. 1,4-Dihydroxynaphthalin, 91 % d. Th. bzgl. Chlorameisensäureester).
Zur Darstellung von 14B wird analog verfahren.
Das Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.5 g (4.2 % d. Th. bzgl. 1,4-Dihydroxynaphthalin, 8.1 % d. Th. bzgl. Chlorameisensäureester).

6.2.1.13 1-Hydroxy-2-(2-hydroxy-azophenyl)-4-methoxy-naphthalin 16
4,4´-Dimethoxy-2,2´-binaphthyliden-1,1´-dion 17

1.4 g (0.013 Mol) o-Aminophenol werden in 10 ml Eisessig vorgelegt und unter Eiskühlung mit 0.9 g (0.013 Mol) $NaNO_2$ diazotiert.
2.2 g (0.013 Mol) 1-Hydroxy-4-methoxy-naphthalin werden in 100 ml 10 % NaOH vorgelegt. Unter Eiskühlung wird die Diazoniumsalzlösung langsam zugetropft. 2 Stunden wird unter Erwärmung auf Raumtemperatur weitergerührt. Mit Salzsäure wird etwa auf pH 8 eingestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.
Die Trennung und Reinigung von 16 und 17 erfolgt säulenchromatographisch auf Kieselgel mit Toluol. Die erste Fraktion ist 17, die zweite Fraktion 16. Zur analytischen Reinheit wird 16 aus Ligroin umkristallisiert. Bei 17 wurde auf Analysenreinheit verzichtet. Von beiden Verbindungen wurden keine Ausbeuten bestimmt.

6.2.1.14 1-Azophenyl-2,3-dihydroxy-naphthalin 18 60)

1.8 g (0.02 Mol) Anilin werden in 6 ml konzentrierter Salzsäure und 3 g Eis vorgelegt. Unter Eiskühlung werden langsam 1.4 g (0.02 Mol) $NaNO_2$ in 3 ml Wasser zugetropft. Nach 10 Minuten wird die Lösung auf 50 ml verdünnt.
3.2 g (0.02 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin werden in 40 ml 10 % NaOH gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt. Zu dieser schwach sauren Suspension wird unter Eiskühlung langsam die Diazoniumsalzlösung zugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wird 4 Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Anschließend wird aus Ethanol umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 4.2 g (79.5 % d. Th.).

6.2.1.15 1,4-Bis(azophenyl)-2,3-dihydroxy-naphthalin 19

Die Diazoniumsalzlösung wird wie bei 18 bereitet und

auf 20 ml verdünnt.
1.6 g (0.01 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin werden in 20 ml 10 % NaOH unter Zugabe von 3 g $NaHCO_3$ gelöst. Unter Eiskühlung wird die Diazoniumsalzlösung zugetropft. 4 Stunden wird unter Erwärmung auf Raumtemperatur weitergerührt, dann wird mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
Aus viel Methanol wird umkristallisiert und damit von 18 getrennt. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

6.2.1.16 1-(2-Hydroxy-azonaphthyl)-9,10-anthrachinon 20 63)

4.5 g (0.02 Mol) 1-Aminoanthrachinon werden in 50 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Unter Kühlung werden langsam 50 ml Wasser zugegeben, dann werden gleichfalls unter Kühlung 1.4 g (0.02 Mol) $NaNO_2$ langsam zugetropft. Die Diazoniumsalzlösung wird abfiltriert.
2.9 g (0.02 Mol) 2-Hydroxynaphthalin werden in 100 ml 25 % NaOH vorgelegt. Unter Eiskühlung wird die Diazoniumsalzlösung langsam zugetropft. Eine Stunde wird unter Erwärmung auf Raumtemperatur weitergerührt.
Das zähflüssig anfallende Rohprodukt wird in viel Chloroform aufgenommen, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 4.2 g (55.6 % d. Th.).

6.2.1.17 1-(5-(1,1-Dimethylethyl)-2-hydroxy-azophenyl)-9,10-anthrachinon 21

Die Diazoniumsalzlösung wird hergestellt, wie bei 20 beschrieben.
Das eingesetzte 4-(1,1-Dimethylethyl)-phenol wird im Vakuum destilliert.
3 g (0.02 Mol) 4-(1,1-Dimethylethyl)-phenol werden in 200 ml 25 % NaOH vorgelegt. Unter Eiskühlung wird die Diazoniumsalzlösung langsam zugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wird 2 Stunden weitergerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.
Nach Trocknung wird die Substanz in iso-Propanol aufgenommen. Der nicht gelöste Rest wird verworfen. Danach wird eine säulenchromatographische Vortrennung mit Kieselgel und Toluol vorgenommen. Die ersten beiden Grobfraktionen werden mit Kieselgel und Chloroform weiter getrennt. Die zweite Fraktion dieser Trennung ist 21.
Auf die Bestimmung der Ausbeute wurde verzichtet.
Eine Reinigung zur Analysenreinheit wurde nicht durchgeführt. Die aus dem chromatographischen Säulenmaterial Kieselgel stammenden Verunreinigungen sind -

wie 21 - in nahezu allen organischen Lösungsmitteln beliebig gut löslich. Eine Trennung über Aluminiumoxid als Säulenmaterial kommt nicht in Frage, da dieses auch bei starker Desaktivierung 21 zersetzt.

6.2.1.18 1-(3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2-hydroxy-azophenyl)-9,10-anthrachinon 22

Die Diazoniumsalzlösung wird hergestellt, wie bei 20 beschrieben.
Das eingesetzte 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol wird im Vakuum destilliert.
4.1 g (0.02 Mol) 2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-phenol werden in 200 ml 25 % NaOH gelöst. Unter Eiskühlung wird die Diazoniumsalzlösung langsam zugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wird 3 Stunden weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Ether aufgenommen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die Verbindung säulenchromatographisch mit Kieselgel und Toluol isoliert.
Auf eine Bestimmung der Ausbeute wurde verzichtet.
Eine Reinigung zur Analysenreinheit kann aus den für 21 angegebenen Gründen nicht greifen.

6.2.1.19 1-(2-Hydroxy-5-methyl-azophenyl)-9,10-anthrachinon 23

Die Diazoniumsalzlösung wird hergestellt, wie bei 20 beschrieben.
2.2 g (0.02 Mol) p-Kresol werden in 200 ml 25 % NaOH vorgelegt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wird die Diazoniumsalzlösung langsam zugetropft. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur wird 3 Stunden weitergerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Verbindung wird aus iso-Propanol/Chloroform umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 1.8 g (25.3 % d. Th.).

6.2.2 Amine sowie deren Vorstufen

6.2.2.1 2,5-Bis(2-carboxy-anilino)-1,4-dion-2,5-cyclohexadien 24 82a)

15 g (0.136 Mol) p-Hydrochinon werden zusammen mit 37.5 g (0.274 Mol) Anthranilsäure und 0.14 g Ammoniumvanadat bei 40°C in 270 ml 60 % wässrigem Methanol gelöst. 20.4 g $NaClO_3$ in 40 ml Wasser werden zugetropft. Danach wird 2 Stunden bei 50°C gerührt. Die ausgefallene Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird aus DMF umkristallisiert.
Da die sehr schön kristallisierten rotbraunen Nadeln jedoch Kristall-DMF enthalten, muß zu dessen Entfer-

nung nochmals aus Ethanol umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 11 g (21.4 % d. Th.).

6.2.2.2 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dion-3-methoxy-2,5-cyclohexadien 25

A 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,3-dichlor-1,4-dion-5-cyclohexen 88)
22.2 g (0.1 Mol) 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dihydroxyx-benzol werden in 200 ml Eisessig suspendiert. Unter Rühren wird 20 Minuten kräftig Chlorgas eingeleitet. Danach wird langsam auf 500 ml Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
Ausbeute 25.7 g (88.3 % d. Th.). Fp. 127 - 8°C.

B 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-3-chlor-1,4-dion-2,5-cyclohexadien 88)
29.1 g (0.1 Mol) der unter A beschriebenen Dichlorverbindung werden in 300 ml Ether vorgelegt. 7.3 g (0.1 Mol) Diethylamin in 30 ml Ether werden langsam zugetropft. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abgesaugt und mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten Etherlösungen werden abgezogen. Übrig bleiben 25.2 g der ölig angefallenen Verbindung (99.1 % d. Th.).

C 25
25.9 g (0.1 Mol) des unter B beschriebenen Monochlorids werden in 50 ml getrocknetem Methanol vorgelegt. 3.5 g (0.15 Mol) Natrium werden in 100 ml trockenem Methanol gelöst, die Lösung wird filtriert und der Lösung des Chlorids zugetropft. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit Ether gegen Wasser ausgeschüttelt. Die etherische Lösung wird getrocknet und der Ether abgezogen. Die nur gering verunreinigte Verbindung kann anschließend über eine säulenchromatographische Grobtrennung (Aluminiumoxid neutral/Chloroform) zur Analysenreinheit gebracht werden.
Die Ausbeute des gelben Öls beträgt 24.8 g (99.2 % d. Th.).

6.2.2.3 2-(2-Carboxy-anilino)-p-naphthochinon 26 89)

1.6 g (0.01 Mol) p-Naphthochinon und 1.4 g (0.01 Mol) Anthranilsäure werden in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur 3 Tage stehengelassen, dann auf 50 ml eingeengt und nochmals einen Tag bei Raumtemperatur stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen.
Die Ausbeute nach Trocknung beträgt 0.6 g (20.7 % d.

Th.).

6.2.3 Hydrazine

6.2.3.1 2-(Phenylhydrazino)-p-naphthochinon 27 99)

5 g (0.0287 Mol) 2-Hydroxy-p-naphthochinon werden in 80 ml 80 % Essigsäure suspendiert. 3.4 g (0.0315 Mol) Phenylhydrazin werden unter Rühren zugefügt. 2 Tage wird weitergerührt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert und gewaschen mit zweimal 10 ml 80 % Essigsäure, zweimal 10 ml absolutem Ethanol und Ether.
Reste von Essigsäure müssen durch Auswaschen mit Wasser beseitigt werden.
Nach 1 - 2 Monaten bei Raumtemperatur unter Lichtabschluß ist die Substanz bereits merklich zersetzt.
Die Ausbeute beträgt 4.0 g (52.8 % d. Th.).

6.2.4 Formazane sowie deren Vorstufen

6.2.4.1 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzaldehyd 28 100)

22.0 g (0.1 Mol) 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol werden in 600 ml tert. Butanol gelöst. 64 g Brom zutropfen. Nach 2 Stunden ist die Lösung auf 20°C abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 10 % Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen.
Die Ausbeute beträgt 18.9 g (80.8 % d. Th.).

6.2.4.2 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzaldehyd-phenylhydrazon 29A

11.7 g (0.05 Mol) 28 werden in 50 ml 50 % Essigsäure und 150 ml Ethanol suspendiert. 5.4 g (0.05 Mol) Phenylhydrazin in 30 ml 50 % Essigsäure werden zugetropft. Bei 30 - 40°C wird 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 100 ml Wasser zugegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Substanz fällt analysenrein an.
Bei Fehlern in der Versuchsdurchführung ist eine Nachreinigung nicht empfehlenswert, da sich die Verbindung beim Umkristallisieren als leicht zersetzlich erweist.
Die Ausbeute beträgt 15.9 g (98.1 % d. Th.).

6.2.4.3 1,3-Diphenyl-2-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-phenyl)-formazan 30A

1.8 g (0.02 Mol) Anilin werden in 6 ml konzentrierter Salzsäure und 3 g Eis vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 1.4 g (0.02 Mol) $NaNO_2$ in 3 ml Wasser zugetropft.

6.5 g (0.02 Mol) 29A werden in 100 ml Pyridin vorgelegt. Bei Temperaturen zwischen -10 und -5°C wird die Diazoniumsalzlösung zugetropft. Ohne Kühlung wird die Lösung über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser ausgewaschen und getrocknet.
Die Ausbeute beträgt 0.9 g (10.5 % d. Th.).

6.2.4.4 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-2´-carboxy-4-hydroxy-benzaldehyd-phenylhydrazon 29B

7.5 g (0.04 Mol) 2-Hydrazino-benzoesäure wird in 100 ml konzentrierter wässriger Natriumacetatlösung suspendiert. 9.3 g (0.04 Mol) 28 werden zugefügt und anschließend 100 ml Eisessig. Bei Raumtemperatur wird 3 Stunden gerührt. Dann wird der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser ausgewaschen.
Zur Reinigung wird die Substanz auf eine Chromatographie-Säule (Aluminiumoxid neutral) aufgetragen und alle Verunreinigungen zuerst mit Chloroform, dann mit iso-Propanol eluiert. Anschließend wird das Säulenmaterial mit Wasser desaktiviert und 29B mit Chloroform herausgelöst.
Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

6.2.5 Sonstige Ligandensysteme

6.2.5.1 1-(2,4-Dihydroxy-phenyl)-2,5-diaza-6-methylnona-1,6-dien-8-on 32

A 1-Amino-3-aza-4-methylhept-4-en-6-on 32A 112)
25.5 ml (0.25 Mol) frisch destilliertes Acetylaceton werden sehr langsam zu einer heftig gerührten und mit Eis gekühlten Lösung aus 50 ml (0.75 Mol) Ethylendiamin und 150 ml wasserfreiem Ethanol getropft. 15 Minuten wird weitergerührt. Im Wasserstrahlvakuum wird das überschüssige Amin mit dem Lösungsmittel zusammen abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum destilliert. Kp. 108 - 10°C/2 Torr.
Ausbeute 17.8 g (50.1 % d. Th.); 83) 46 - 61 % d. Th..

B 32
6.9 g (0.05 Mol) 2,4-Dihydroxy-benzaldehyd werden in 200 ml Chloroform vorgelegt. Bei 30 - 40°C werden 7.1 g (0.05 Mol) 32A in 30 ml Chloroform schnell zugetropft. Die Lösung wird 1 1/2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird wasserfreies Natriumsulfat zum Abfangen des Reaktionswassers beigefügt. Das Trockenmittel wird abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Chloroform-Lösungen werden auf etwa 100 ml eingeengt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 3.4 g (25.9 % d. Th.).

Tabelle 45 Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Summenformel	Farbe	Fp. °C	Mol.-Masse		Elementaranalyse %C		%H		%N	
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	$C_{20}H_{26}N_2O_3$	orange	160-161	342.45	342(EI)	70.15	70.46	7.65	7.72	8.18	8.16
2	$C_{14}H_{22}O_2$	weiß	120-121	222.33	222(EI)	75.64	77.10	9.97	10.91		
4A	$C_{14}H_{15}N_3O$	rotbraun	160	241.30	241(EI)	69.69	69.74	6.27	6.38	17.41	17.40
4	$C_{20}H_{19}N_5O$	rotbraun	137	345.42	345(EI)	69.55	69.61	5.54	5.56	20.28	20.42
5	$C_{16}H_{12}N_2O_3$	rot	238/Zers.	280.29	280(EI)	68.57	68.49	4.32	4.30	9.99	9.60
7A	$C_{21}H_{26}O_3$	weiß	168	326.45	326(EI)	77.27	77.48	8.03	8.16		
7B	$C_{28}H_{30}O_4$	weiß	207-209	430.56	430(EI)	78.11	77.90	7.02	7.07		
8A	$C_{27}H_{30}N_2O_3$	hellrot	152	430.56	430(EI)	75.32	75.46	7.02	6.79	6.51	6.46
9	$C_{17}H_{26}O_4$	weiß	73-75	294.40	294(EI)	69.36	69.91	8.90	9.79		
14A	$C_{16}H_{16}O_6$	weiß	95	304.31	304(EI)	63.15	63.18	5.30	5.37		
14B	$C_{24}H_{16}O_6$	weiß	120	400.40	400(EI)	72.00	72.31	4.03	3.98		
16	$C_{17}H_{14}N_2O_3$	rot	181	294.32	294(EI)	69.38	69.14	4.79	4.92	9.52	9.31
17	$C_{22}H_{18}O_4$	violett		346.39	346(EI)						
18	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	rotbraun	Zrs194-5	264.29	264(FD)	72.72	72.75	4.58	4.63	10.60	10.44
19	$C_{22}H_{16}N_4O_2$	violett	Zers.225	368.41	368(FD)	71.73	71.97	4.38	4.38	15.21	14.97
20	$C_{24}H_{14}N_2O_3$	hellrot	298/Zers.	378.40	378(FD)	76.18	76,20	3.73	3.68	7.40	7.35
21	$C_{28}H_{28}N_2O_3$	rot		440.56	440(FD)						
22	$C_{24}H_{20}N_2O_3$	rot		384.45	384(EI)						
23	$C_{21}H_{14}N_2O_3$	rotbraun	205-208	342.36	342(FD)	73.68	73.41	4.12	3.99	8.18	7.97

24	$C_{20}H_{14}N_2O_6$	orangerot	322-4Zrs	378.35	378(EI)	63.49	63.27	3.73	3.57	7.40	7.20
25	$C_{15}H_{22}O_3$	gelb	Sdp.177	250.35	250(EI)	71.97	71.85	8.86	8.97		
26	$C_{17}H_{11}NO_4$	rot	270-5/Zrs	293.29	293(EI)	69.62	69.93	3.78	3.55	4.78	4.18
27	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	schwarz-violett	170/Zers.	264.29	264(FD)	72.72	72.89	4.58	4.45	10.60	10.47
29A	$C_{21}H_{28}N_2O$	gelb/weiß	144	324.48	324(EI)	77.74	77.53	8.70	8.76	8.63	8.34
29B	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	gelb	228/Zers.	368.49	368(EI)	71.71	71.84	7.66	7.79	7.60	7.56
30A	$C_{27}H_{32}N_4O$	violett	165-167	428.59	428(EI)	75.67	76.04	7.53	7.97	13.07	12.87
31	$C_{16}H_{26}O_2$	gelb	99-101	250.39	250(EI)	76.75	76.35	10.47	10.99		
32	$C_{14}H_{18}N_2O_3$	gelb	148-53/Zrs	262.32	262(EI)	64.11	63.96	6.92	7.00	10.68	10.42

7 Literaturverzeichnis

1 O. G. Koch, Koch-Dedic GA (1974), Handbuch der Spurenanalyse, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

2 The Chemical Society, Burlington House, London, Specialist Periodical Reports, Vol. 1-4.

3 H. B. Stegmann, W. Uber, K. Scheffler, Fresenius Z. Anal. Chem. 286 (1977), 59.

4 H. B. Stegmann, U. Bergler, K. Scheffler, Angew. Chem. 93 (1981), 398.

5 H. B. Stegmann, M. Schnabel, K. Scheffler, Angew. Chem. 91 (1979), 1007; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979), 943.

6 H. B. Stegmann, E. Nagel, R. Merkle, K. Scheffler, Fresenius Z. Anal. Chem. 316 (1983), 678.

7 H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, Angew. Chem. 96 (1984), 74.

8 A. V. Melezhik, V. D. Pokhodenko, J. Org. Chem. USSR 18 (1982), 912.

9 vgl. a) K. Scheffler, H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1970; b) A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, London, New York, 1968.

10 F. Umland, Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 1971.

11 Dissertation J. Haug, Tübingen, in Vorbereitung.

12 A. E. Tchitchibabine, Bull. Chim. Soc. France 1935, 497.

13 N. K. Dorogova, A. G. Belorossova, K. A. Machtina, Y. S. Musabekov, Probl. Poluch. Poluprod. Prom. Org. Sin., Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. Tekh. Khim. 1967, 200; CA 68 (1968), 114418.

14 M. Bokel, Diplomarbeit Tübingen 1978.

15 a) F. Merger, G. Nestler (BASF AG), Ger. Offen. 2,650,888; 11.5.1978; CA 89 (1978), 42782; b) Showa Denko K. K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57,142,935; 3.9.1982; CA 98 (1983), 53390.

16 Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Izumi, S. Tsukamoto, J. Org. Chem. 49 (1984), 4161.

17 a) I. A. Golubeva, T. P. Vishnyakova, O. P. Lykov, L. P. Golubovskaya, Neftererab. Neftekhim. (Moscow) 1985, 9; CA 103 (1985), 144366; b) D. A. Hutchison (Atlantic Richfield Co), Brit. UK Pat. Appl. GB 2,087,923; 3.6.1982; CA 97 (1982), 95334; c) O. P. Lykov, T. P. Vishnyakova, N. V. Tumar, E. P. Seregin, V. N. Prokudin, V. M. Veselyanskaya, Khim. Tekhnol. Topl. Masel 1980, 39; CA 93 (1980), 75263.

18 H. Oshita, T. Tsutsumi, H. Iida (Toray Industries Inc.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 81,361; 28.6.1979; CA 91 (1979), 194156.

19 D. R. Baker, F. H. Walker (Stauffer Chemical Co), U.S. 4,117,010; 26.9.1978; CA 90 (1979), 87008.

20 a) M. Kobagashi, T. Uchida, K. Okinawa, T. Sasaki, M. Taguchi, S. Takada (Konishiroku Photo Industry Co, Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,145,530; 13.11.1979; CA 92 (1980), 207082; b) M. Asano, T. Kobayashi, S. Mishima, K. Sugimoto, Y. Murakami (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,104,908; 17.8.1979; CA 92

(1980), 67753.
21 H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, Interscience Publishers, New York, London, 1961, S. 258f.
22 H. F. Hudson, O. A. Stamm, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 41 (1958), 1816.
23 R. Dickmann, Diplomarbeit Tübingen 1980.
24 K. Ueno, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), 3066.
25 H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, 13-C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.
26 W. T. Dixon, D. Murphy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1975, 850.
27 vgl. 7 a) Tabelle 30, S. 342.
28 C. Bülow, H. Wolfs, Chem. Ber. 31 (1898),488.
29 L. v. Goldberger, Dissertation Zürich 1892.
30 Ricoh Co., Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,211,491; 8.12.1983; CA 101 (1984), 219923.
31 D. Schmähl, A. Reiter, Arzneimittel-Forsch. 4 (1954), 404.
32 R. Mecke jr., D. Schmähl, Die Naturwissenschaften 42 (1955), 153.
33 H. Shapiro, H. R. Neal, U. S. 2,992,261; CA 55 (1961), 22799d.
34 a) T. J. Stone, W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1964, 213; b) W. T. Dixon, W. E. J. Foster, D. Murphy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1973, 2124.
35 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 7/3a, S. 516 ff., 4. Auflage, Verlag G. Thieme, Stuttgart, 1963.
36 G. Wax, Dissertation Tübingen 1982.
37 O. N. Witt, E. S. Johnson, Chem. Ber. 26 (1893), 1908.
38 E. Müller, A. Rieker, R. Mayer, K. Scheffler, Ann. Chem. 645 (1961), 36.
39 P. Ashworth, W. T. Dixon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1972, 1130.
40 a) J. Mueller (Sandoz S. A.), Fr. Demande FR 2,472,002; 26.6.1981; CA 96 (1982), 8139; b) A. Kujawski, A. Gawlowski, L. Szuster, J. Jablonski, Pol. PL 109,482; 30.7.1981; CA 97 (1982), 7806; c) H. Fuchs (Hoechst AG), Eur. Pat. Appl. EP 82,415; 29.6.1983; CA 99 (1983), 159940; d) I. Prejmereanu, S. Birlea, C. Balaur, Rom. RO 79,485; 29.4.1983; CA 99 (1983), 72191.
41 I. Burnea, M. Pleniceanu, L. Burnea, Rev. Roum. Chim. 19 (1974), 501.
42 H. Specker, H. Marcien, B. Lendermann, Chem. Anal. 17 (1972), 1003.
43 L. S. Sokolova, G. G. Shchemeleva, Tr. Novocherkassk. Politekh. Inst. 266 (1972), 10; CA 78 (1973), 793465.
44 V. Croitoru, S. Pirvulescu, An. Univ. Bucuresti, Chim. 21 (1972), 97.
45 V. Croitoru, A. Deac, F. Pirlog, An. Univ. Bucuresti, Chim. 21 (1972), 25.
46 P. Dasgupta, R. B. Jordan, Inorg. Chem. 24 (1985), 2717.
47 J. Post, Liebigs Ann. Chem. 205 (1880), 49.
48 J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, S. 596, 2. Auflage, McGraw-Hill International Book Company, 1977.
49 a) H. W. Moore, Chem. Soc. Rev. 2 (1973), 415; b) L. F. Fieser, J. L. Hartwell, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 1482
50 a) K. Schurr, Dissertation Tübingen 1964; b) Badische

Anilin und Soda Fabrik, DRP 173730 (12q/17), 9.9.1905.
51 Badische Anilin und Soda Fabrik, DRP 176640 (22a/1), 14. 9.1905.
52 Konishiroku Photo Industry Co Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,217,931; 19.12.1983; CA 101 (1984), P 219896.
53 F. Russig, J. prakt. Chem. 62 (1900), 30.
54 F. Barba, A. Soler, J. Varea, Tetrahedron Letters 1976, 557.
55 R. Neidlein, W. Kramer, R. Leidholdt, Helv. Chim. Acta 66 (1983), 2285.
56 G. Höfle, Tetrahedron 33 (1977), 1963.
57 J. Guilleme, E. Diez, A. Sanchez, C. Sieiro, An. Quim. Ser. A 78 (1982), 83.
58 H. Laatsch, Liebigs Ann. Chem. 1984, 1367.
59 A. Sanchez-Palacios, C. Sieiro, A. Aldaz, An. Quim. Ser. A 77 (1981), 374.
60 P. Friedländer, L. Silberstern, Monatshefte f. Chem. 23 (1902), 520.
61 H. G. McGuckin, L. J. Rossi, A. L. Johnson (Eastman Kodak Co.), Fr. Demande FR 2,489,981; 12.3.1982; CA 97 (1982), 82721.
62 vgl. 34) Bd. 10/3, S. 21 und 24.
63 L. Gattermann, H. Rolfes, Liebigs Ann. Chem. 425 (1921), 135.
64 T. Maki, J. Soc. Chem. Ind. Japan 32 (1929), 347.
65 V. M. Dziomko, I. S. Markovich, S. L. Zelichenok, Tr., Vses. Nauch.-Issled. Inst. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Khim. Veshchestv 29 (1966), 274.
66 E. Knappe, I. Rohdewald, Z. Anal. Chem. 200 (1964), 9.
67 Y. Berger, M. Berger-Deguee, A. Castonguay, Org. Magn. Res. 15 (1981), 303.
68 a) K. Yasukouchi, H. Yamaguchi, S. Nagayama, Nippon Kagaku Zasshi 91 (1970), 213; b) I. S. Romodanov, N. V. Arshava, N. M. Kolelevskii, A. E. Luskii, Vestn. Khar´k. Politekh. Inst. 92 (1974), 6.
69 N. M. Atherton, A. J. Blackhurst, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 68 (1972), 470.
70 H. Yoshida, K. Hayashi, T. Waraschina, Bull. Chem. Soc. Japan 45 (1972), 3315.
71 a) A. Burawoy, A. G. Salem, A. R. Thomson, J. Chem. Soc. 1952, 4793; b) A. Burawoy, A. R. Thomson, J. Chem. Soc. 1953, 1443.
72 A. H. Berrie, P. Hampson, S. W. Longworth, A. Mathias, J. Chem. Soc. (B), Phys. Org. 1968, 1308.
73 G. Schetty, Helv. Chim. Acta 53 (1970), 1437.
74 a) P. S. Pregosin, E. Steiner, Helv. Chim. Acta 59 (1976), 376; b) V. Bekarek, K. Rothschein, P. Vetesnik, M. Vecera, Tetrahedron Lett. 34 (1968), 3711.
75 K. J. Morgan, J. Chem. Soc. 1961, 2151.
76 D. Hadzi, J. Chem. Soc. 1956, 2143.
77 A. G. Catchpole, W. B. Foster, R. S. Holden, Spectrochim. Acta 18 (1962), 1353.
78 F. D. Saeva, J. Org. Chem. 36 (1971), 3842.
79 L. W. Reeves, Can. J. Chem. 38 (1960), 748.
80 W. G. Schneider, H. J. Bernstein, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 28 (1958), 601.
81 P. S. Pregosin, E. Steiner, Helv. Chim. Acta 62 (1979), 62.
82 a) W. Braun, R. Mecke, Chem. Ber. 99 (1966), 1991; b) Badische Anilin und Soda Fabrik AG (W. Braun, R. Mecke),

Brit. 1,020,068; 16.2.1966; Ger. Appl. 7.11.1963; CA 64 (1966), 17493h.
83 A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, E. A. Abdulla-Zade, Vysokomol. Soedin., Ser. A 9 (1967), 1725; CA 67 (1967), 91149.
84 a) E. E. Jaffe, R. L. Sweet (E. I. du Pont de Nemours Co) U. S. 3,185,694; 25.5.1965; CA 63 (1965), 18316; b) M. Nishida, Japan 6190 ('51); 15.10.1953; CA 47 (1953), 3576 b; c) H. Nishi, Y. Nagai, H. Hasegawa, Kogyo Kagaku Zasshi 68 (1965), 1717; CA 64 (1966), 9697g.
85 M. Martynoff, G. Tsatsas, Bull. Soc. Chim. France 14 (1947), 52.
86 R. M. Acheson, B. F. Sansom, J. Chem. Soc. 1955, 4440.
87 W. K. Anslow, H. Raistrick, J. Chem. Soc. 1939, 1446.
88 H. W. Moore, W. Weyler jr., J. Am. Chem. Soc. 93 (1971), 2812.
89 W. S. Lesnianski, Chem. Ber. 51 (1918), 695.
90 V. S. Yakushevskii, J. Gen. Chem. 9 (1939), 1877.
91 K. N. Scott, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 8564.
92 S. Berger, A. Rieker, Tetrahedron 28 (1972), 3123.
93 G. Höfle, Tetrahedron 32 (1976), 1431.
94 P. Joseph-Nathan, D. Abramo-Bruno, D. A. Ortega, Org. Magn. Res. 15 (1981), 311.
95 a) Y. Matsunaga, C. A. McDowell, Can. J. Chem. 38 (1960), 1167; b) K. H. Hausser, Naturwissenschaften 45 (1958), 158.
96 F. R. Hewgill, L. R. Mullings, J. Chem. Soc. (B), Phys. Org. 1969, 1155.
97 C. Sieiro, A. Sanchez, J. Castaner, Spectrochim. Acta 41A (1985), 987.
98 A. T. Bullock, C. B. Howard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 66 (1970), 1861.
99 K. H. Dudley, H. W. Miller, P. W. Schneider, R. L. McKee, J. Org. Chem. 34 (1969), 2750.
100 G. M. Coppinger, T. W. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 734.
101 I. A. Batanov, V. B. Vol'eva, G. A. Nikiforov, V. V. Ershov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1984, 2327; CA 102 (1985), 95330.
102 R. S. Macomber, J. Org. Chem. 47 (1982), 2481.
103 K. Omura, J. Org. Chem. 49 (1984), 3046.
104 a) S. Rosenberger (Ciba-Geigy AG), Eur. Pat. Appl. EP 110,830; 13.6.1984; CA 101 (1984), 191322; b) S. Rosenberger (Ciba-Geigy AG), Eur. Pat. Appl. EP 81,457; 15.6. 1983; CA 99 (1983), 123613; c) Shin Nisso Kako Co Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 81 92,237; 25.7. 1981; CA 96 (1982), 19815.
105 V. D. Pokhodenko, A. V. Melezhik, D. N. Vovk, Koord. Khim. 8 (1982),1225.
106 vgl. 34) Bd. 10/2, S. 192.
107 L. Hunter, C. B. Roberts, J. Chem. Soc. 1949, 820.
108 H. C. Yao, J. Org. Chem. 29 (1964), 2959.
109 D. M. Holton, D. Murphy, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 78 (1982), 1223.
110 K. Scheffler, private Mitteilung.
111 V. A. Roginskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1985, 1987.
112 E. Kwiatkowski, M. Kwiatkowski, Inorg. Chim. Acta 82 (1984), 101.
113 B. T. Newbold in: S. Patai, The Chemistry of the Hydrazo,

Azo and Azoxy Groups, S. 599 f., John Wiley & Sons, London, New York, 1975.
114 a) M. E. Peover, J. Chem. Soc. 1962,4540; b) C. Leibovici, Tetrahedron Lett. 1967, 4073.
115 J. L. Sadler, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), 1979.
116 K. G. Boto, F. G. Thomas, Aust. J. Chem. 24 (1971), 975.
117 a) R. U. Lemieux in: P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Bd. 2, S. 709 f., Interscience, 1964; b) J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 376 (1910), 1; c) M. L. Wolfrom, W. L. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 837; d) M. L. Wolfrom, B. W. Lew, R. M. Goepp jr., J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 1443.
118 R. Andrisano, C. Della Casa, M. Tramontini, J. Chem. Soc. (C), Org. 1970, 1866.
119 M. Tramontini, Synthesis 1973, 744.
120 W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, J. Org. Chem. 43 (1978), 2923.

Lebenslauf

Joachim Eugen Weiß

geboren am 26. Oktober 1955 in Freudenstadt
Eltern: Eugen Weiß, selbständiger Drechslermeister
Isolde geb. Graf, Kauffrau
seit 1979 verheiratet mit Ingrid geb. Wöhrle, Realschullehrerin
1983 Geburt des Sohnes Patrick Sebastian

1961 - 1965 Grundschule Freudenstadt
1965 - 1974 Kepler-Gymnasium Freudenstadt

1974 - 1982 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Diplomarbeit bei Prof. Dr. E. Lindner mit dem Titel: Synthese und Eigenschaften neuartiger Molybdänkomplexe mit dreizähnigen P-N-funktionellen Liganden als potentielle Katalysatoren für die Homologisierung von Methanol zu Ethanol
Nov. 1982 bis Dez. 1986 Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. B. Stegmann am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren

E. Bayer, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaie
M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug,
U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, W. Rüdorff,
W. Rundel, K. Scheffler, V. Schurig, F. Seelig, H. B. Stegmann,
J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil.